

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

Marcelo Neves Garofalo

**REGENERAÇÃO DE ARGILAS CLARIFICANTES DA
INDÚSTRIA DE REFINO DE ÓLEOS VEGETAIS**

Florianópolis

2011

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

Marcelo Neves Garofalo

**REGENERAÇÃO DE ARGILAS CLARIFICANTES DA
INDÚSTRIA DE REFINO DE ÓLEOS VEGETAIS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química da Universidade
Federal de Santa Catarina como requisito
parcial para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher
Riella

Florianópolis

2011

Regeneração de argilas clarificantes da indústria de refino de óleos vegetais

Por

Marcelo Neves Garofalo

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella
orientador

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto
Coordenador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kunhen

Prof. Dr. Elídio Angioletto

Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori

Prof^ª. Dr^a. Elita Urano de Carvalho

Florianópolis, 17 de outubro de 2011

Dedico este trabalho aos meus pais, Benedetto e Zaira, a minha esposa Luízela e a meus filhos Tiago, Leandro e Felipe, por todo amor e apoio que recebi.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Humberto Gracher Riella pela oportunidade, orientação e apoio na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnlen pela co-orientação, visão e cordialidade.

A todos do Departamento de Engenharia Química da UFSC.

A todos os integrantes do LABMAC pelo agradável convívio.

A todos os que, de alguma maneira, estiveram envolvidos na realização deste trabalho.

RESUMO

As argilas bentoníticas são utilizadas amplamente na indústria em diversas aplicações, devido às suas propriedades como capacidade de troca catiônica, de inchamento, de adsorção e a plasticidade. A propriedade de interesse neste trabalho é a alta capacidade de adsorção que estas argilas têm, principalmente após um tratamento químico com ácido mineral, chamado ativação ácida. A indústria de óleos vegetais utiliza em uma das etapas de refino do óleo, chamada de clarificação, as argilas bentoníticas ácido-ativadas com a finalidade de retirar compostos que conferem cor ao óleo. Estes compostos são adsorvidos na argila, que quando fica saturada, é descartada e encaminhada a aterros industriais. Este resíduo é considerado perigoso por conter material oleoso, que pode entrar em combustão facilmente. Vários estudos foram feitos com a finalidade de recuperar as argilas para reuso no processo. O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia de regeneração da argila usada para reuso no processo industrial. Vários solventes foram estudados e escolhemos o álcool etílico como o agente de eluição, haja vista que apresentou sempre bons resultados na extração das substâncias adsorvidas, comparativamente a outros solventes, além do fato de que este álcool é menos tóxico do que os outros solventes. Foram realizados procedimentos laboratoriais com variação de tempo e temperatura de extração. Entretanto, embora tenhamos um bom índice de extração do material oleoso, 89,12% em peso, observamos um teor residual em torno de 9% em peso do óleo, verificado após lavagem com solução de hidróxido de sódio, da argila após extração com etanol. Comparando a diferença do clareamento do óleo utilizando a argila lavada e a virgem, verificamos uma diferença acentuada na coloração, quando a argila virgem foi mais eficiente no processo. Portanto, podemos considerar ineficaz o processo de recuperação das argilas usadas utilizando somente extração com solventes, neste caso o álcool etílico anidro, pois não houve regeneração da argila usada com a mesma capacidade de clareamento de uma argila virgem.

PALAVRAS-CHAVE: argila, bentonita, adsorção, clarificação, dessorção

ABSTRACT

The bentonitic clays are widely used in industry in many applications due to their properties such as cation exchange capacity, swelling capacity, the high adsorption power and plasticity. The property of interest in this work is the high adsorption capacity that these clays have, especially after a chemical treatment with mineral acid, called acid activation. The vegetable oil industry uses in one of the stages of oil refining, called clarification, the acid-activated bentonite clay in order to remove compounds that give color to the oil. These compounds are adsorbed on clay, and when it is saturated, it is discarded and sent to landfills. This waste is considered dangerous because it contains fatty material, which can easily ignite. Several studies have been done in order to recover the clay for reuse in the process. The objective of this study was to develop a method of regeneration of clay used for reuse in industrial process. Several solvents were studied and we chose ethanol as the elution agent considering that it always presented good results in the extraction of adsorbed substances, compared to other solvents, besides the fact that this alcohol is less toxic than other solvents. Laboratory procedures were performed with a range of time and extraction temperature. However, although we have a good rate of extraction of oil material, 89.12% by weight, we had a residual level of about 9% by weight of oil, observed after washing with solution of sodium hydroxide of the clay after extraction with ethanol. Comparing the difference in the bleaching of oil using washed clay and a virgin clay, we verify a marked difference in coloration, when the virgin clay was more efficient in the process. Therefore, we may consider ineffective the regeneration process of used clays using only solvent extraction, in this case anhydrous ethyl alcohol, because there was no regeneration of the clay used with the same bleaching capacity of virgin clay.

KEYWORDS: clay, bentonite, adsorption, clarification, desorption

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura da molécula de triacilglicerol.....	29
Figura 2: Estrutura química do β -caroteno.	33
Figura 3: Estrutura química da clorofila a e clorofila b.	33
Figura 4: Diagrama esquemático de uma folha tetraédrica (a) e de uma folha octaédrica (b).....	36
Figura 5: Diagrama esquemático geral de argilas do tipo esmectita. ...	37
Figura 6: Diagrama de ativação ácida da montmorilonita	41
Figura 7: Esquema do processo de clarificação de óleo vegetal	46
Figura 8: Esquema do processo experimental de extração do óleo da argila.....	51
Figura 9: Aparelho Roto-evaporador usado no experimento	52
Figura 10: Agitador com banho-maria usado no experimento.....	54
Figura 11: Difração de raios-X	56
Figura 12: Teoria da fluorescência de raios-X.....	57
Figura 13: Micrografia da argila virgem.....	61
Figura 14: Micrografia da argila lavada.....	61
Figura 15: Micrografia da argila virgem.....	62
Figura 16: Micrografia da argila lavada.....	62
Figura 17: Composição química da amostra de argila virgem (Ponto 1).....	63
Figura 18: Composição química da amostra de argila lavada (Ponto 2).....	63
Figura 19: Difratoograma de raios-X da argila virgem.....	65
Figura 20: Difratoograma de raios-X da amostra virgem.	67
Figura 21: Difratoograma de raios-X da argila lavada.....	67
Figura 22: Difratoograma de raios-X comparativo da argila lavada (mg 4) com a argila virgem (mg 0).....	68

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Gráfico da transmitância das amostras de óleo clarificadas com várias composições de argilas.....	70
--	----

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Principais vegetais oleaginosos e seus respectivos conteúdos em óleo.	30
Tabela 2 - Composição de ácidos graxos de alguns óleos e gorduras (% sobre o total de ácidos graxos).....	31
Tabela 3 - Nomenclatura e propriedades físicas de alguns ácidos graxos.	34
Tabela 4 - Faixa de absorção de luz dos principais pigmentos encontrados nos óleos (*éter etílico, **hexano).....	47
Tabela 5 - Propriedades dos adsorventes argila natural, argila ativada e carvão ativado.	48
Tabela 6 - Percentual de extração do material oleoso de amostras de bentonita com vários solventes, realizado na Albrecht Equipamentos Industriais Ltda.	49
Tabela 7 - Procedimentos de extração nas diversas amostras.	51
Tabela 8 - Percentual de adição de argilas em óleo contaminado para cada experimento de clarificação.....	54
Tabela 9 - Resultados da extração do óleo para as diversas amostras de argila suja.....	59
Tabela 10 - Resultados das análises químicas por fluorescência de raios-X das amostras virgem e lavada.....	64
Tabela 11 - Fases cristalinas da amostra virgem.....	66
Tabela 12 - Amostra tratada.	68
Tabela 13 - Transmitância e absorbância das amostras de óleo clarificadas no experimento.....	69
Tabela 14 - Grau de clarificação	70

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
1.1 ESTADO DA ARTE DOS RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS.....	21
1.2 LEGISLAÇÃO – POLÍTICA NACIONAL DE MEIO- AMBIENTE	24
2. OBJETIVOS.....	27
2.1 OBJETIVO GERAL	27
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	27
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
3.1 ÓLEOS E GORDURAS	29
3.1.1 Composição dos óleos e gorduras.....	31
3.2 ARGILAS	35
3.2.1 Estrutura das Argilas	35
3.2.2 Bentonita.....	37
3.2.2.1 Ativação de Bentonitas.....	40
3.3 ADSORÇÃO	42
3.4 DESSORÇÃO.....	43
3.5 CLARIFICAÇÃO	44
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
4.1 EXTRAÇÃO DO MATERIAL OLEOSO.....	49
4.2 CLARIFICAÇÃO DO ÓLEO VEGETAL	53
4.2.1 Testes de Clarificação.....	53
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	55
4.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	56
4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV ..	58

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1 EXTRAÇÃO DO MATERIAL OLEOSO DA ARGILA.....	59
5.2 ANÁLISE DAS AMOSTRAS	60
5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	60
5.2.2 Fluorescência de Raios-X.....	64
5.2.3 Difração de Raios-X	65
5.2.3.1 Amostra virgem.....	65
5.2.3.2 Amostra Lavada	67
5.3 CLARIFICAÇÃO.....	68
6. CONCLUSÃO	71
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

1. INTRODUÇÃO

1.1 ESTADO DA ARTE DOS RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS

O ser humano sempre utilizou os recursos naturais para a produção de produtos com o intuito de melhorar sua qualidade de vida, sem, no entanto, se preocupar com a geração de resíduos e sua disposição adequada de forma a não poluir o meio-ambiente. Após a revolução industrial, a velocidade de produção aumentou de forma progressiva, aumentando também o consumo destes bens. Com o fim da segunda guerra mundial, o modelo de desenvolvimento econômico cujo objetivo principal era o crescimento econômico em curto prazo, incrementou o aumento de produção, levando ao consumo intensivo de energia e matérias-primas. Esse modelo gerou riqueza econômica, mas trouxe consigo grandes problemas sociais e ambientais e, conseqüentemente, problemas econômicos (CURWELL, 1998).

Os resíduos são gerados a partir de um processo produtivo, como subprodutos, ou gerados num sistema de tratamento. Reciclar é aproveitar um resíduo num processo produtivo, podendo ser o próprio que o gerou, ou como matéria-prima para outros processos industriais. O vocábulo surgiu na década de 1970, quando as preocupações ambientais passaram a ser tratadas com maior rigor, especialmente após o primeiro choque do petróleo, quando reciclar ganhou importância estratégica. No contexto da reciclagem, é importante a correta definição de termos como (RIELLA, 2010):

Resíduo: utilizado para designar o que resta de um processo produtivo.

Rejeito: utilizado para designar o resíduo que não apresenta aplicação.

Subproduto: utilizado para designar um resíduo que pode ser aplicado como matéria-prima para uma série de outras indústrias.

A falta de tecnologia para reaproveitamento das sobras de uma indústria faz com que o material seja encaminhado para aterros industriais, ou mesmo ter o reaproveitamento inadequado. A falta de aterros industriais e o aumento da fiscalização governamental e da própria população para cumprimento de uma legislação ambiental cada vez mais rígida, fez com que o preço da destinação final destes resíduos

aumentasse, aumentando conseqüentemente o custo da produção. A exaustão dos recursos minerais e o consumo excessivo de recursos renováveis colaboram para o aumento do controle da degradação do meio-ambiente e pressionam a elevação dos preços. Este cenário fez com que as empresas motivassem estudos sobre a possibilidade de valoração dos resíduos gerados, com a possibilidade de serem reutilizados no próprio processo industrial ou em outros processos, sendo então vendidos como matéria-prima, evitando ter que encaminhar para um aterro industrial. Duas possibilidades de reciclagem de resíduos estão sendo empregadas: a reciclagem primária, onde o resíduo é incorporado dentro do mesmo processo que o originou, e a reciclagem secundária, definida como a reciclagem de um resíduo em outro processo produtivo que não aquele que o originou (RIELLA, 2010). Alguns resíduos realmente não têm possibilidade de serem reaproveitados. Nestes casos avalia-se a destinação final mais barata e que atenda a legislação ambiental. Por esta ótica, estamos trabalhando num processo de reciclagem primária, para reaproveitar a argila na mesma etapa de clarificação do óleo.

Na atualidade, as empresas têm procurado desenvolver tecnologias que visam o aumento da produção, e ao mesmo tempo consuma menos matérias-primas. A minimização da geração de resíduos também faz parte da preocupação das inovações tecnológicas.

A Resolução nº001/86 do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA define poluição como a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente:

- Prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- Criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- Afetem desfavoravelmente a biota;
- Afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;
- Lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos.

A reciclagem é um processo industrial que converte o resíduo descartado (matéria-prima secundária) em produto semelhante ao inicial ou outro. Quando reciclamos estamos economizando energia, poupando recursos naturais e trazendo de volta ao ciclo produtivo o que era jogado fora.

O conceito que temos de lixo e resíduo descartável está mudando, à medida que começamos a perceber o potencial de riqueza e energia presente naquela quantidade de material que simplesmente estávamos descartando. Com a introdução do novo conceito “reciclar”, a população começou a mudar seus hábitos. Nas indústrias, os profissionais começaram a estudar novas possibilidades de uso para o que antes era encaminhado para aterros, e também processos menos perdulários. Para o lixo urbano, as prefeituras começaram a implantar o serviço de coleta seletiva, estimulando as pessoas a separarem os restos de comida das embalagens (lixo molhado/ lixo seco).

A reciclagem traz os seguintes benefícios:

- Contribui para diminuir a poluição do solo, água e ar.
- Melhora a limpeza da cidade e a qualidade de vida da população.
- Prolonga a vida útil de aterros sanitários.
- Melhora a produção de compostos orgânicos.
- Gera empregos para a população não qualificada.
- Gera receita com a comercialização dos recicláveis.
- Estimula a concorrência, uma vez que produtos gerados a partir dos reciclados são comercializados em paralelo àqueles gerados a partir de matérias-primas virgens.
- Contribui para a valorização da limpeza pública e para formar uma consciência ecológica.

Cada vez mais as empresas procuram reduzir a quantidade de resíduos na fonte geradora. A reciclagem, como um processo produtivo, também tem seus custos. Deve-se levar em conta o preço final do produto para ser considerado economicamente viável. Esta questão está intimamente ligada com a disponibilidade da matéria-prima virgem e com os custos de disposição final. A reciclagem pode significar redução de custos, e novas oportunidades de negócio, reduzindo volume de extração de matérias-primas e ajudando a preservar os recursos naturais limitados.

1.2 LEGISLAÇÃO – POLÍTICA NACIONAL DE MEIO-AMBIENTE

Recentemente, em 02 de Agosto de 2010, foi sancionada a lei nº 12.305, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos e altera a Lei nº 9.605 de 12 de Fevereiro de 1988. Esta última lei, dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente. Após 21 anos em tramitação no congresso, o Brasil passa a ter um marco regulatório na área de Resíduos Sólidos. A lei faz a distinção entre resíduo (lixo que pode ser reaproveitado ou reciclado) e rejeito (o que não é passível de reaproveitamento). A lei se refere a todo tipo de resíduo: doméstico, industrial, da construção civil, eletroeletrônico, lâmpadas de vapores mercuriais, agrosilvopastoril, da área de saúde, perigosos, etc.

Os principais objetivos da nova lei são promover a não-geração, a redução, a reutilização e o tratamento de resíduos sólidos, bem como destinação final ambientalmente adequada dos rejeitos. A possibilidade de redução do uso dos recursos naturais no processo de produção de novos produtos, intensificar ações de educação ambiental, aumentar a reciclagem no país, promover a inclusão social, a geração de emprego e renda de catadores de materiais recicláveis também são objetivos almejados. A preservação do planeta é o resultado que se pode esperar de ações da sociedade que interfiram o mínimo no ecossistema natural que encontramos.

A nova lei institui o princípio de responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos, abrangendo fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes, consumidores e titulares dos serviços públicos de limpeza urbana e manejo de resíduos sólidos.

Tecnicamente, podemos dizer que esta política reúne conceitos modernos de gestão de resíduos sólidos a nível público e também a nível privado, pois obriga o Estado, as empresas e os cidadãos a cuidarem dos “materiais descartados” com mais responsabilidade e seguindo certos princípios que aperfeiçoam seu uso. Os pontos de maiores destaques são:

Lixões – Proíbe o lançamento de resíduos sólidos ou rejeitos a céu aberto – os lixões.

Habitações – Proíbe, nas áreas de disposição final de resíduos ou rejeitos, a fixação de habitações temporárias ou permanentes.

Importação – Proíbe a importação de resíduos sólidos perigosos e rejeitos.

Incentivos – União, estados e municípios poderão conceder incentivos fiscais e financeiros para indústrias e entidades dedicadas a tratar e reciclar os resíduos.

Financiamento – O poder público poderá instituir linhas de financiamento para cooperativas ou associações de catadores de materiais reutilizáveis e recicláveis, formadas por pessoas de baixa renda.

Plano de gestão – União, estados e municípios deverão fazer planos integrados de resíduos sólidos, com diagnóstico da situação, metas de redução de lixo, reciclagem e ações para atingir os objetivos.

Logística reversa – Fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes terão de dar destinação adequada aos produtos que fabricaram, após o uso pelo consumidor.

Inclusão social – Por meio do fortalecimento das cooperativas de catadores.

Os objetivos desta lei são a prevenção e o controle da poluição, a proteção e a recuperação da qualidade do meio ambiente, além da promoção da saúde pública e assegurar o uso adequado dos nossos recursos naturais.

Diversos segmentos da economia estarão sujeitos às normas, que serão parte integrante do processo de licenciamento ambiental de empreendimentos. Entre eles estão os setores de saneamento básico; de resíduos industriais, de serviços de saúde e de mineração; empresas de construção civil; e responsáveis por portos, aeroportos e terminais rodoviários. Ainda falta avançar na questão dos incentivos fiscais, financiamento e crédito no para incentivo da logística reversa e da coleta seletiva, pois produtos que são reciclados não podem ter o mesmo tratamento fiscal de produtos originais.

A PNRS forma um conjunto de ações em que três elementos se destacam, sendo o primeiro a responsabilidade compartilhada, depois a logística reversa e em seguida a hierarquia na gestão. A idéia ambientalmente aceita de redução, reuso, reciclagem, recuperação e disposição no solo formam a ordem de prioridades a serem empregadas. Além disso, está embutido na lei, o incentivo à prática da reciclagem industrial, prevendo incentivos para que as empresas façam o gerenciamento adequado dos resíduos.

A Lei nº 12.305 de 02/08/10 foi regulamentada pelo Decreto nº 7.404 de 23/12/2010, publicado no Diário Oficial da União no dia

23/12/2010 em edição extra. Possivelmente haverá emendas no futuro para melhorar sua aplicabilidade. De qualquer forma, podemos considerar que agora temos uma obrigatoriedade legal de otimizar o uso dos materiais que empregados como material de consumo ou como matéria-prima, atitude esta que só fazíamos por necessidade econômica, colocando em segundo plano o aspecto ambiental. Acreditamos que com o passar do tempo, o aspecto ambiental vai sobrepujar o econômico, e ações de otimização do uso dos materiais vão se tornar necessários.

O estudo ora apresentado foi realizado para reutilização das argilas clarificantes utilizadas na indústria de óleos vegetais, e de forma direta, está comprometido com o disposto na citada lei.

2. OBJETIVOS

A clarificação de óleos vegetais com argilas ativadas é uma das etapas necessárias no refino de óleos vegetais. A argila é utilizada para remoção do excesso de pigmentos, corantes em geral, resíduos de sabões, fosfatídeos, e produtos de oxidação contidos nos óleos vegetais.

Toda a argila usada na clarificação dos óleos vegetais é descartada, contendo 30% a 50% de óleo residual. Este material é considerado um resíduo da indústria e ainda hoje são dispostos em aterros sanitários, com impacto na degradação do meio ambiente, não só na questão implícita aos aterros sanitários, como também na degradação do meio-ambiente na área onde é feita a mineração. Outro ponto importante é o aumento do custo de produção, pois a empresa tem que comprar mais matéria-prima e ainda pagar para fazer a disposição final do resíduo. Vários estudos têm sido feitos para recuperação da argila utilizada na clarificação dos óleos vegetais, retirando o óleo residual impregnado nas argilas, utilizando extração com solventes e calcinação.

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi encontrar uma maneira de reduzir o uso de argilas clarificantes das empresas que produzem óleo vegetal, com o reuso destas, diminuindo a quantidade de material encaminhado para disposição final, contribuindo com a preservação ambiental na medida em que diminui o consumo do mineral adsorvente.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver uma metodologia para extrair o óleo adsorvido nas argilas clarificantes esgotadas, de tal modo que seja possível reproduzir a nível industrial, considerando construção de equipamentos e custos operacionais.
- Definir um solvente adequado para ser usado na extração do óleo residual adsorvido nas argilas, considerando aspectos de toxicidade e periculosidade.
- Avaliar a capacidade de clarificação da argila lavada.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ÓLEOS E GORDURAS

Os termos óleos e gorduras designam substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana (tabela 1), formados predominantemente por ésteres de triacilgliceróis, produtos resultantes da esterificação entre o glicerol e ácidos graxos (MORETTO, 1998). Os triacilgliceróis (Figura 1) são compostos insolúveis em água e na temperatura ambiente, possuem uma consistência de líquido para sólido. Quando estão sob forma sólida são chamados de gorduras e quando estão sob forma líquida são chamados de óleos (Faria et al, 2002) (GIESE, 1996).

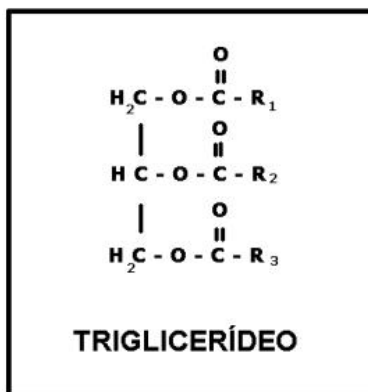


Figura 1: Estrutura da molécula de triacilglicerol

Além de triacilgliceróis, os óleos contêm vários componentes em menor proporção, como mono e diglicerídeos (importantes como emulsionantes); ácidos graxos livres; tocoferol (importante antioxidante); proteínas, esteróis e vitaminas (FARIA et al., 2002) (HIDALGO et al, 2003).

Tabela 1 - Principais vegetais oleaginosos e seus respectivos conteúdos em óleo.

<i>Material oleaginoso</i>	<i>Conteúdo em óleo (%)</i>
Coco	65-68
Canola	40-45
Babaçu	60-65
Girassol	35-45
Gergelim	50-55
Açafrão	30-35
Polpa de Palma (dendê)	45-50
Oliva	25-30
Caroço de palma	45-50
Algodão	18-20
Amendoim	45-50
Soja	18-20

Fonte: (MORETTO & FETT, 1998)

As substâncias componentes dos óleos e gorduras podem ser reunidas em duas grandes categorias: glicerídeos e não-glicerídeos. A hidrólise ácida dos triacilglicerídeos leva aos correspondentes ácidos carboxílicos - conhecidos como ácidos graxos. Este é o grupo mais abundante de lipídios nos seres vivos, e são compostos derivados dos ácidos carboxílicos. Os óleos vegetais são constituídos principalmente de triacilgliceróis (> 95 %) e pequenas quantidades de mono e diacilgliceróis (LEHNINGER et al,1995).

Os ácidos graxos também podem ser classificados como saturados ou insaturados, dependendo da ausência ou presença de ligações duplas carbono-carbono. Os insaturados são facilmente convertidos em saturados através da hidrogenação catalítica. A presença de insaturação nas cadeias de ácido carboxílico dificulta a interação intermolecular, fazendo com que, em geral estes se apresentem à temperatura ambiente, no estado líquido; já os saturados com cadeias maiores, são sólidos.

Assim, gorduras animais como a banha, o sebo comestível e a manteiga, são constituídas por misturas de triacilgliceróis (tabela 2), que contém um número de saturações maior do que o de insaturações, conferindo-lhes maior ponto de fusão (sólidos à temperatura ambiente). De maneira análoga, os óleos por possuírem um número maior de insaturações, expressam menor ponto de fusão (líquidos à temperatura ambiente).

Tabela 2 - Composição de ácidos graxos de alguns óleos e gorduras (% sobre o total de ácidos graxos)

ÓLEO - GORDURA	Ácidos Graxos Saturados	Ácidos Graxos Mono insaturados	Ácidos Graxos Bi- insaturados	Ácidos Graxos Poli- insaturados
Gordura de Côco	80-85	7-10	2-8	0
Manteiga	56-70	20-30	2-4	0
Banha de porco	30-40	45-55	5-15	0
Óleo de Oliva	9-11	84-86	4-7	1
Óleo de Amendoim	17-18	50-68	22-28	0
Óleo de Nabo	5-10	70-80	5-10	0
Óleo de Algodão	23-27	15-40	50-55	0
Óleo de Soja	12-14	22-25	50-55	7
Óleo de Milho	10-13	23-30	56-60	1
Óleo de Peixe	20-30	20-45	1-7	20-36

Fonte: (MORETTO e FETT, 1998).

Como componentes naturais livres nas gorduras, os ácidos graxos ocorrem em quantidades geralmente pequenas. Contudo, eles são os componentes principais das moléculas dos glicerídios e de certos não glicerídios, que chegam a representar a quase totalidade do peso dessas moléculas, contribuindo decisivamente nas propriedades mais características dos diferentes óleos e gorduras.

A clarificação dos óleos vegetais é uma necessidade que se apresenta, não apenas pela apresentação do óleo nas embalagens transparentes, mas para aumentar sua estabilidade ao armazenamento.

3.1.1 Composição dos óleos e gorduras

Os óleos e gorduras apresentam como componentes substâncias que podem ser reunidas em duas grandes categorias:

- a) Glicerídeos: são definidos como produtos da esterificação de uma molécula de glicerol com até três moléculas de ácidos graxos. Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia longa, livres ou

esterificados, constituindo os óleos e gorduras (MORETTO, 2002). Quando saturados possuem apenas ligações simples entre os carbonos e possuem pouca reatividade química. Já os ácidos graxos insaturados, contêm uma ou mais ligações duplas no seu esqueleto carbônico; são mais reativos e mais suscetíveis a termo-oxidação (GIESE, 1996).

b) Não-glicerídeos: em todos os óleos e gorduras, encontramos pequenas quantidades de componentes não-glicerídeos (MORETTO, 1998). Os óleos vegetais brutos possuem menos de 5% e os óleos refinados menos de 2%. No refino, alguns desses componentes são removidos completamente, outros parcialmente.

Aqueles que ainda permanecem no óleo refinado, ainda que em traços, podem afetar as características dos óleos devido a alguma propriedade peculiar, como apresentar ação pró ou antioxidante, ser fortemente odorífero, ter sabor acentuado ou ser altamente colorido (MORETTO, 2002). Alguns exemplos de grupos não-glicerídeos são os fosfatídeos (lecitinas, cefalinas, fosfatidilinositol); esteróis (estigmasterol); ceras (palmitato de cetila); hidrocarbonetos insolúveis (esqualeno); carotenóides; clorofila; tocoferóis (vitamina E); lactonas e metilcetonas (FARIA *et al*, 2002).

Dentre as substâncias não glicerídeas, temos os carotenóides e as clorofilas, que conferem cor aos óleos. Em função de apresentarem reações oxidativas, também contribuem para alterar o sabor dos óleos. Estas substâncias são retiradas no processo industrial na etapa de clarificação, quando se faz uso das argilas adsorptivas, chamadas também de clarificantes.

Os carotenóides são, como as clorofilas, pigmentos presentes em óleos vegetais. Encontram-se representados pelos carotenos (hidrocarbonetos) e carotenóis (alcoóis), podendo ser amarelos, vermelhos e púrpuras. Existem muitas variedades, sendo que o mais importante é o β -caroteno (figura 2), precursor da vitamina A, um composto isoprenóide vermelho alaranjado com absorção relacionada com o sistema extensivo de duplas ligações conjugadas, ocorrendo próximo ao ultravioleta e ao azul-verde do espectro, portanto na faixa de 420-475 nm (PATTERSON, 1992). Estáveis em álcali e instáveis aos ácidos, ao calor e à oxidação os carotenóides são insolúveis em água e solúveis em gorduras e facilmente removíveis na hidrogenação, na dependência do ataque do sistema de duplas conjugadas.

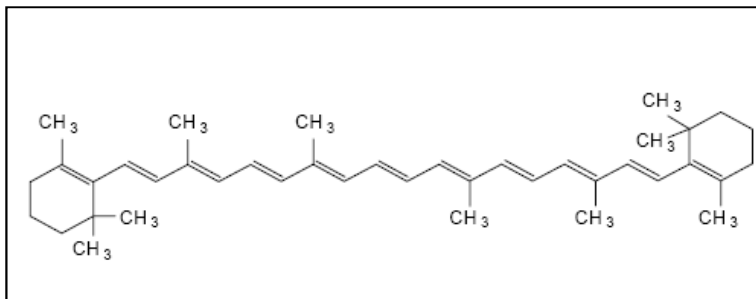


Figura 2: Estrutura química do β -caroteno.

Fonte: (PATERSON, 1992).

As clorofilas (figura 3) são os pigmentos naturais mais abundantes presentes nas plantas e ocorrem nos cloroplastos das folhas e em outros tecidos vegetais. Estudos em uma grande variedade de plantas caracterizaram que os pigmentos clorofilianos são os mesmos. As diferenças aparentes na cor do vegetal são devidas à presença e distribuição variável de outros pigmentos associados, como os carotenóides, os quais sempre acompanham as clorofilas (VON ELBE, 2000).

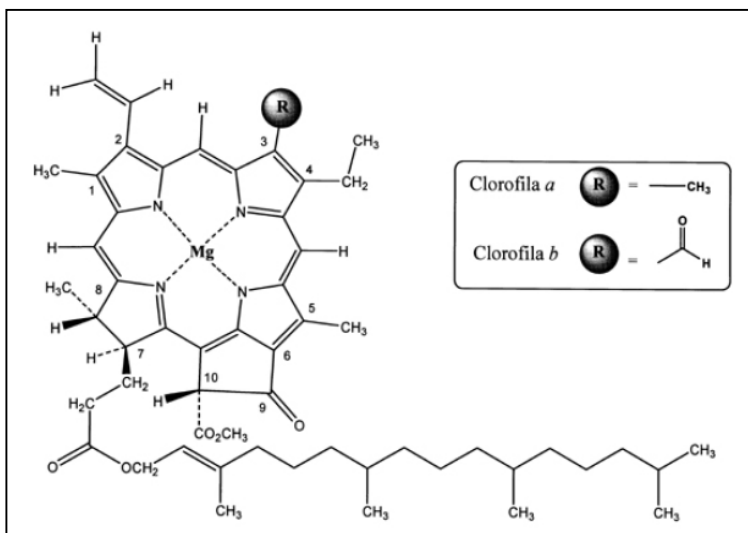


Figura 3: Estrutura química da clorofila a e clorofila b.

Fonte: (STREIT et al., 2005).

As clorofilas são moléculas formadas por complexos derivados da porfirina, tendo como átomo central o Mg. Esse composto é uma estrutura macrocíclica assimétrica totalmente insaturada constituída por quatro anéis de pirrol.

A produção de oxigênio singleto pelas clorofilas ocorre em meio aquoso e também em solventes menos polares como o óleo. Por essa razão, um óleo (tabela 3) contendo um alto conteúdo de clorofilas ou produtos da degradação deve ser estocado no escuro e em temperatura reduzida, pois a presença de insaturação nas cadeias dos ácidos graxos conduz a substâncias indesejáveis (SCHOEFS, op. cit.).

A longa cadeia de duplas ligações conjugadas das moléculas de clorofilas reage facilmente com ácido, base, oxigênio e luz. Tais moléculas reagindo facilmente com O₂ sob luz oxidam outras moléculas, incluindo lipídios e proteínas. Os produtos de oxidação desenvolvidos em alimentos que contenham gordura pode levar a alimentos com sabores indesejáveis e, por esta razão, as clorofilas devem ser monitoradas (STREIT et al. 2005).

Tabela 3 - Nomenclatura e propriedades físicas de alguns ácidos graxos.

<i>Ácido</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Ponto de Fusão (°C)</i>
Butírico (butanóico)	4:0	-4,2
Capróico (hexanóico)	6:0	-3,4
Caprílico (octanóico)	8:0	16,7
Cáprico (decanóico)	10:0	31,6
Láurico (dodecanóico)	12:0	44,2
Mirístico (tetradecanóico)	14:0	54,4
Palmítico (hexadecanóico)	16:0	62,9
Esterárico (octadecanóico)	18:0	69,6
Araquídico (eicosanóico)	20:0	75,4
Behênico (docosanóico)	22:0	80,0
Lignocérico (tetracosanóico)	24:0	84,2
Oléico (9(Z)-octadecenóico), (ω-9)	18:19	6-17
Linoléico (9(Z),12(Z)- octadecadienóico, (ω-6)	18:26	5,0
Linolênico (9(Z),12(Z),15(Z) - octadecatrienóico, (ω-3)	18:33	11,0

Fonte: (Uiera, 2004)

3.2 ARGILAS

As argilas são comumente definidas como materiais naturais, terrosos, de granulação fina. De modo geral, o termo argilas refere-se às partículas do solo que possuem diâmetro inferior a $2\mu\text{m}$ e das quais podem fazer parte diferentes tipos de minerais: silicatos lamelares de magnésio e de alumínio (filossilicatos), quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até mesmo matéria orgânica. O termo argilominerais é usado para designar especificamente os filossilicatos (SOUZA, 1992) que são hidrofílicos e conferem a propriedade de plasticidade às argilas. O total de componentes que não são argilominerais nas argilas dificilmente é inferior a 10% em massa.

3.2.1 Estrutura das Argilas

As argilas possuem uma estrutura formada por lamelas cristalinas nanométricas quase bidimensionais, empilhadas como um baralho de cartas. As lamelas têm pouco menos que 1nm de espessura e poucas centenas de nanômetros de diâmetro médio. Cada lamela é formada pelo arranjo de dois tipos de folhas cristalinas, com estrutura octaédrica ou tetraédrica. Os diferentes grupos de argilas são definidos de acordo com a maneira com que as folhas tetraédricas e octaédricas se arranjam, formando as lamelas: 1:1 – na qual apenas uma folha tetraédrica está ligada a uma folha octaédrica; e 2:1 – na qual uma folha octaédrica está ensanduichada no meio de duas folhas tetraédricas (VELDE, 1992). O tipo mais comum e abundante de argila é a caulinita, 1:1. Entre as argilas 2:1, a montmorilonita figura entre as mais abundantes e tecnologicamente relevantes.

As folhas tetraédricas são formadas por tetraedros de Si–O com cantos compartilhados como mostrado no digrama esquemático da Figura 4a.

Cada tetraedro compartilha três de seus cantos com três tetraedros vizinhos, resultando em uma fórmula estrutural de $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ para a folha. Da mesma forma, as folhas octaédricas são compostas por cátions Al^{3+} ligados a ânions O^{2-} e OH^- , resultando em uma fórmula química efetiva de $\text{AlO}(\text{OH})_2$. A estrutura dessa camada é mostrada na Figura 4b.

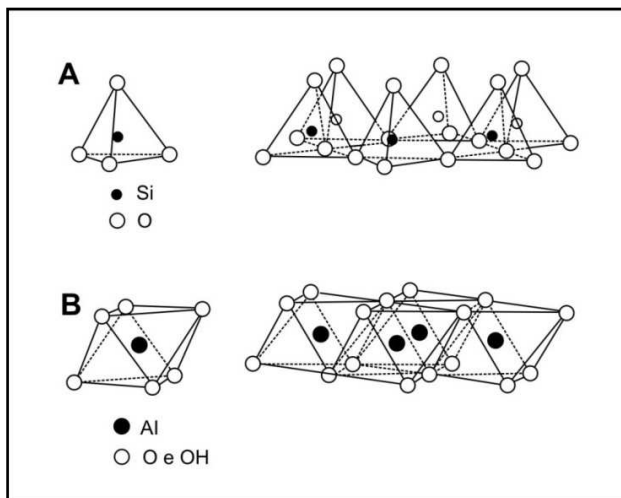


Figura 4: Diagrama esquemático de uma folha tetraédrica (a) e de uma folha octaédrica (b).

Fonte: adaptado de (COELHO E SOUZA SANTOS, 2007)

Algumas argilas do tipo 2:1, como a montmorilonita, possuem deficiência de cargas positivas em sua estrutura cristalina, causada por substituições isomórficas, resultando em um excesso de cargas negativas distribuídas pela superfície das lamelas. Estas substituições podem ser do Si^{4+} pelo Al^{3+} nos sítios tetraédricos, do Al^{3+} pelo Mg^{2+} ou do Mg^{2+} pelo Li^{+} (ou uma vacância) nos sítios octaédricos. O excesso de cargas negativas resultante é contrabalanceado por cátions interlamelares hidratados alcalinos, Na^{+} , K^{+} , ou alcalinos terrosos Ca^{2+} e Mg^{2+} , como representado no diagrama esquemático da Figura 5 (VALENZUELA et al, 2001).

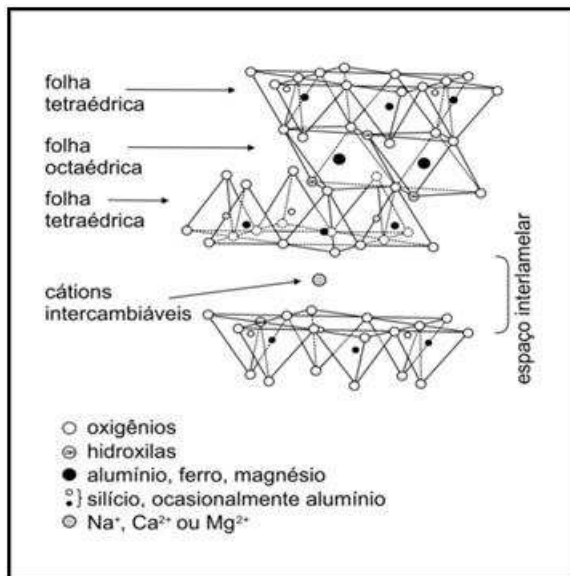


Figura 5: Diagrama esquemático geral de argilas do tipo esmectita.

Fonte: adaptado de (COELHO e SOUZA SANTOS, 2007)

3.2.2 Bentonita

Bentonita é o nome genérico da argila composta predominantemente pelo argilo- mineral montmorilonita, do grupo das esmectitas, independentemente de sua origem ou ocorrência, uma família de argilas com propriedades semelhantes: em contato com a água expandem várias vezes o seu volume, formando géis tixotrópicos. A montmorilonita é um mineral com fórmula teórica $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, entre as várias admitidas, mas apresentando composição muito variável pela facilidade de substituição na rede espacial, podendo conter também FeO , CaO , Na_2O e K_2O .

A bentonita possui propriedades como a alta capacidade de inchamento, podendo atingir 20 vezes seu volume inicial quando colocada em contato com a água (principalmente o tipo sódico); a elevada área superficial (150 a 800 m²/g), devido à pequena dimensão dos cristais de montmorilonita; o alto poder de adsorção e o elevado poder de troca de cátions, que diz respeito à sua configuração estrutural em camadas (SMITH et al, 1990), estas características conferem à

bentonita propriedades bastante específicas que têm justificado um grande número de aplicações.

Os cátions dentro das lamelas cristalinas e, principalmente, os cátions interlamelares podem ser trocados por outros cátions presentes em uma solução aquosa sem que isso modifique a estrutura cristalina das argilas. A capacidade de troca catiônica é uma propriedade importante das argilas, pois pela troca de cátions pode-se modificá-las quimicamente influenciando diretamente sobre suas propriedades físico-químicas e possíveis aplicações tecnológicas. Os cátions trocáveis podem ser orgânicos ou inorgânicos. Adicionalmente, a hidratação dos cátions interlamelares causa o acúmulo de moléculas de água no espaço interlamelar das argilas e seu conseqüente inchamento ou expansão, aumentando as distâncias interlamelares.

De origem mineral natural, disponível em grande quantidade ao longo da crosta terrestre, de baixo custo, a elevada razão de aspecto (relação entre as dimensões da partícula, comprimento versus largura), a resistência a solventes e altas temperaturas, e o alto grau de delaminação são propriedades que conferem às argilas bentoníticas um amplo uso industrial, sendo utilizadas como componente tixotrópico dos fluidos ou lamas de perfuração, como ligante de areias em moldes para fundição, na descoloração de óleos, na pelotização de minérios de ferro e manganês, como dessecante, impermeabilizante de barragens, etc (MENEZES et al, 2008).

Para uso industrial, existem dois tipos de argilas bentoníticas: as que não incham em presença de água, que têm o cálcio como cátion interlamelar predominante, e as que incham em presença de água, nas quais o sódio é o cátion interlamelar predominante. As bentonitas sódicas adsorvem água continuamente, inchando e aumentando de volume até a completa esfoliação de suas lamelas cristalinas em água, proporcionando à bentonita sódica os seus usos tecnológicos característicos e exclusivos (LIU, 2010). As bentonitas cálcicas não se esfoliam em suspensão aquosa: o inchamento de suas partículas é pequeno e elas precipitam rapidamente. As bentonitas extraídas no Brasil são cálcicas e o país não tem reservas de bentonitas sódicas. Toda bentonita sódica disponível no país ou é importada ou é produzida a partir da bentonita cálcica, em um processo de beneficiamento (ativação), usando carbonato de sódio.

Geologicamente, as bentonitas foram formadas a partir de cinzas ou rochas vulcânicas. Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral, o Brasil é responsável por 2% da produção mundial de bentonita. Os Estados Unidos são os maiores produtores de bentonita no

mundo, sendo responsáveis por mais de 43% da produção mundial, seguido pela Grécia (9,4%) e pela Turquia (8,5%). As maiores reservas mundiais localizam-se nos Estados Unidos, no estado de Wyoming.

As reservas oficiais brasileiras, medidas e indicadas, são de 41,4 x10³ t (preliminar). As reservas do Estado do Paraná atingem 40,3% do total, 27,3% estão em São Paulo e 24,9% na Paraíba (DNPM).

A produção estimada de bentonita bruta no Brasil atingiu 329.647 t, em 2007 e recuou para 264.243 t em 2009 (DNPM). Este montante representa menos 21% em relação a 2006. A Paraíba produziu 75,98%, de toda a bentonita bruta brasileira. A Bahia produziu 14,03%, a Bahia produziu 14,03%, São Paulo 9,88% e o Paraná, 0,11%. Oficialmente, quinze empresas atuam neste segmento no país. A maior delas é a Bentonit União Nordeste.

A produção interna de bentonita moída seca diminui 9% e a ativada diminuiu 18,95% em relação a 2008. A distribuição geográfica da produção de bentonita moída seca deu-se da seguinte forma: São Paulo com 99,% do total e Paraná com 1,0%. Quanto à bentonita ativada, a Paraíba produziu 75% de toda a produção nacional e a Bahia, 25%.

A Bentonit União Nordeste situada em Boa Vista/PB, produz exclusivamente bentonita do tipo ativada e contribuiu com 98,7% deste produto produzido no Brasil, seguida da empresa Bentonita do Paraná Mineração Ltda, localizada em Quatro Barras/PR, com 1,3%.

As importações totais em 2009 de bentonita foram de US\$-FOB 18.609.000 e 126.195 t. Tais dados mostram uma sensível queda na importação do setor entre 2008 e 2009. Tal fato pode ser em parte explicado pela diminuição da demanda dos setores consumidores de bentonita. A variação entre os anos de 2008 (ano base) e 2009 na quantidade foi de -42,12% com diminuição de 91844 t. Quanto ao valor das importações, a variação foi de -31,1% com redução de US\$-FOB 8.400.000. Os principais produtos importados derivados da bentonita são bens primários (124.330 t e US\$-FOB 15.323.000), compondo 82,34% do valor importado e os bens manufaturados (matéria mineral natural ativada; 1.865 t US\$-FOB 3.286.000), representando 17,66% do valor.

Os principais países de origem das importações de bens primários foram: Argentina (47%), Índia (31%), Grécia (14%); EUA (7%); para semimanufaturados foram os EUA (100%) e para manufaturados: EUA (56%), Argentina (18%), Grécia (13%), China (10%), Reino Unido (1%).

As exportações tiveram um comportamento diferente das importações. Enquanto estas diminuíram, as exportações de bentonita,

em 2009, alcançaram 13.996 t e valor de US\$-FOB 7.112.000, o que representa uma variação de 20,27% na quantidade e 28,12% no valor exportado entre 2008 (ano base) e 2009.

Os principais produtos exportados em 2009 derivados da bentonita foram: bens primários (12.118 t e US\$-FOB

6.737.000), compondo 94,72% do valor exportado, e os bens manufaturados (matéria mineral natural ativada; 1.878 t US\$-FOB 375.000), compondo 5,28% do valor. Importante notar que houve um aumento de 13,98% do valor exportado de bens manufaturados entre 2008 e 2009. Os principais países de destino dos bens primários foram: África do Sul (44%), Argentina (18%), Equador (8%); Chile (7%), El Salvador (7%) e para manufaturados foram: Venezuela (76%), Angola (16%), Guiné (3%), Uruguai (2%); Libéria (1%).

3.2.2.1 Ativação de Bentonitas

Cada tipo de aplicação industrial ou acadêmica de bentonita demanda materiais com características específicas, que só podem ser atendidas pela seleção criteriosa das matérias-primas extraídas pelas indústrias mineradoras e pela sua purificação e beneficiamento adequados. Para uso como componente dos fluidos de perfuração de poços de petróleo, as bentonitas devem ser sódicas, com alto grau de inchamento, enquanto que para uso como descorante, são usadas bentonitas que tiveram ativação ácida. Tanto as bentonitas de Na^+ como de Ca^{2+} são adequadas à aplicação em moldes de fundição. O beneficiamento das bentonitas cálcicas brutas inclui algumas etapas, como ativação e fracionamento, e agrega valor ao mineral.

Quando a bentonita se destina à aplicação em processos industriais, como catálise, clarificação de óleos comestíveis e bebidas, produção de papel e de fármacos, ao invés de ativação com barrilha (quando se usa o tipo cálcico), é feita uma ativação ácida usando ácido clorídrico ou sulfúrico. A maior parte das aplicações industriais e acadêmicas de argilas é feita usando-se bentonitas sódicas. As bentonitas brasileiras, cálcicas, podem passar por um processo de ativação usando carbonato de sódio (barrilha) para a troca dos cátions interlamelares de Ca^{2+} por Na^+ . Esse processo de troca iônica foi desenvolvido e patenteado na Alemanha, em 1933, pela empresa Erbsloh & Co e é atualmente utilizado pelos países que não dispõem de bentonita sódica natural. O íon Na^+ hidrata-se mais que o Ca^{2+} . Além disso, a distância interlamelar nas bentonitas é maior quando as lamelas

têm suas cargas compensadas pelo íon sódio, de menor valência, permitindo a penetração de uma maior quantidade de água no espaço entre as lamelas. Isso explica porque a capacidade de expansão da bentonita sódica é muito maior do que a do tipo cálcica. As propriedades estruturais das argilas naturais são modificadas pelos métodos de ativação ácida, produzindo materiais com áreas superficiais maiores, maior acidez e porosidade, além de boa estabilidade térmica (RODRIGUES et al, 2006). Este tratamento provoca a troca iônica dos cátions interlamelares (Na^+ ou Ca^{2+}) por H^+ e faz com que cátions das lamelas cristalinas, como Al^{3+} das folhas octaédricas, sejam retirados das suas posições na estrutura cristalina, deixando os grupos tetraédricos SiO_4 intactos (BHATTACHARYYA et al, 2008). Esse processo geralmente aumenta a área superficial de argilas brutas em até cinco vezes, e também a sua acidez, junto com a eliminação de muitas impurezas minerais e a dissolução parcial das lamelas cristalinas. As argilas mais usadas para ativação ácida são as bentonitas cálcicas, pois as sódicas se decompõem totalmente com tratamento ácido intenso.

No processo de ativação ácida, usa-se ácido clorídrico ou sulfúrico diluído em percentual de acordo com o objetivo de uso. A argila é colocada em um tanque com agitação, juntamente com o ácido, por um tempo variável de 1h a 4 h, em temperatura controlada até 90 °C, dependendo da intensidade da ativação que se pretende. Após este processo inicial, é feita a filtração e a argila é lavada até não mais liberar o ácido usado. Após a lavagem, a argila é secada e armazenada.

Na figura 6 temos um diagrama do processo de ativação ácida da bentonita.

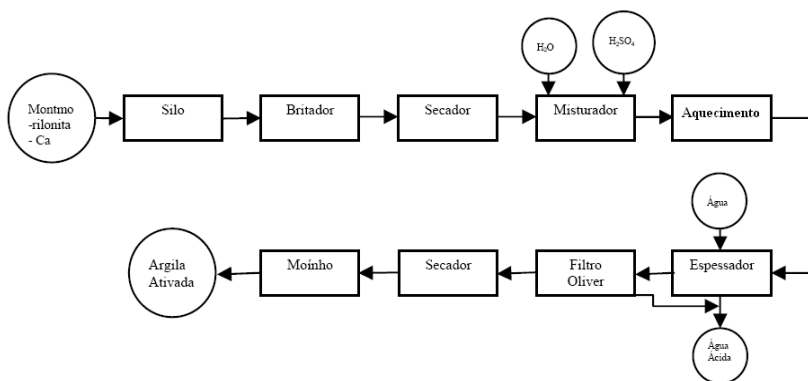


Figura 6: Diagrama de ativação ácida da montmorilonita

3.3 ADSORÇÃO

Adsorção é o nome do fenômeno no qual moléculas de uma fase fluida aderem em uma superfície sólida, sem modificação química. De um modo geral, a adsorção acontece como resultado de forças não balanceadas na superfície de um agente sólido, o adsorvente, e que seguram certas moléculas do fluido, o adsorvato, ao redor da superfície do sólido (SUZUKI,1990).

A adsorção varia de acordo com a natureza dos compostos a serem adsorvidos e da natureza do adsorvente. O fenômeno da adsorção pode ser classificado em adsorção química e adsorção física, conforme as forças responsáveis envolvidas. A capacidade de adsorção aumenta com o aumento da área superficial da argila e também com a temperatura. Quanto maior esta área superficial, menor o tamanho dos poros por unidade de volume. Portanto, o tamanho destes microporos é uma propriedade importante para se definir o adsorvente adequado, e ajudar a definir melhor o processo de adsorção. Outros fatores como a polaridade da superfície devem ser avaliadas. Assim, adsorventes polares como alumino-silicatos e sílica-gel são chamados hidrofílicos, e adsorventes não-polares, como os carbonáceos e os poliméricos são chamados hidrofóbicos. (SUZUKI, 1990). O princípio da clarificação de óleos vegetais é baseado em mecanismos de adsorção, a adsorção física pelas forças de van der Waals, e a adsorção química com ligações químicas covalentes ou iônicas, troca iônica, aprisionamento molecular e decomposição química (MAG, 1994).

O tratamento com ácido faz com que os cátions trocáveis localizados entre as camadas sejam substituídos por prótons. Ocorre a remoção dos íons metálicos e substituição por hidrogênio, que é equivalente a um próton, pelo seu tamanho, e então fixa-se fortemente tornando-se ponto de reação entre a partícula adsorvente e as moléculas adsorvidas. Um próton, nessas condições, constitui um centro de forças capaz de influenciar o sistema eletrônico dos átomos vizinhos (SOUZA SANTOS, 1992). Os grupos cromóforos, $C = C$, $N = N$, $C = O$, e auxocromicos, OH , NH_2 , são grupos polares que, na molécula do corante, podem constituir pontos de interação com as partículas adsorventes (SOUZA SANTOS, op. cit.).

A adsorção química recebe este nome porque neste processo ocorre troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato. Há a formação de uma ligação química, iônica ou covalente polar, e alteração na estrutura da molécula do adsorvato. Neste caso, as moléculas são fixadas

mais fortemente à superfície do adsorvente do que quando ocorre a adsorção física.

Chamamos de adsorção física quando as interações são devidas às forças de Van der Waals entre as moléculas, que são forças fracas, e o processo de reversão pode ser feito mais facilmente.

3.4 DESSORÇÃO

Dessorção é o princípio inverso da adsorção. Temos então o procedimento para separação do adsorvato do adsorvente. Os métodos de separação variam de acordo com os reagentes. No caso da clarificação de óleos, alguns métodos para regeneração das argilas já foram testados, como o processo térmico, com aquecimento a variadas temperaturas para calcinar a matéria orgânica adsorvida, e também com diversas metodologias de extração com variados solventes. Embora alguns destes estudos tenham tido resultados práticos satisfatórios na regeneração das argilas, ainda não foram aplicados na indústria por motivos de ordem operacional e/ou econômica.

A adsorção física é a maior responsável pela descoloração dos óleos vegetais, e assim como o processo de adsorção precisa de temperatura alta e agitação vigorosa, o fenômeno inverso também requer estas características de processo. Isto é necessário para que o solvente possa penetrar nos poros mais profundos do adsorvente e provocar a eluição do resíduo oleoso. O solvente escolhido deve ser apropriado para diluir todas as substâncias que se encontram adsorvidas. Porém uma pequena fração das substâncias é adsorvida quimicamente (quimissorção), como o β -caroteno, clorofila e sais inorgânicos (BARAÚNA, 2006) (LIMA, 2003). Neste caso é preciso avaliar outros métodos para provocar a dessorção. Devemos considerar o custo desta operação adicional para avaliar seu uso, em face da qualidade da argila para provocar a clarificação do óleo.

O tempo de armazenamento da argila usada influencia bastante no processo de regeneração, em função da umidade e exposição à luz, principalmente, que produzem reações químicas indesejáveis. A alteração das propriedades químicas do material oleoso produz diferentes produtos no processo de deterioração: peróxidos, acidez, concentrações de ácidos orgânicos, de acetaldeído e de ácido graxo insaturado, e índice de triglicerídeos polimerizados. Em estudos de adsorção, verificou-se que o índice de triglicerídeos polimerizados aumentou acentuadamente a viscosidade do óleo vegetal (Baraúna,

2006). Estas alterações químicas nos produtos adsorvidos podem fazer com que uma adsorção física se transforme em adsorção química, aumentando o número de compostos com ligações fortes e dificultando o processo de regeneração das argilas.

3.5 CLARIFICAÇÃO

A refinação de óleos vegetais pode ser definida como um conjunto de processos que visam tornar os óleos brutos em óleos comestíveis mais palatáveis e mais duráveis na prateleira. Embora existam casos de consumo de óleos brutos, como o azeite de oliva, azeite de dendê e outros, sem processo de refinação, estes são casos isolados. A grande maioria dos óleos e gorduras destinadas ao consumo humano é submetida à refinação cuja finalidade é uma melhora de aparência, odor e sabor pela remoção dos seguintes componentes do óleo bruto com a retirada das seguintes substâncias:

- a) substâncias coloidais, proteínas, fosfatídios e produtos de sua decomposição;
- b) ácidos graxos livres e seus sais, ácidos graxos oxidados, lactonas, acetais e polímeros;
- c) corantes tais como: clorofila, xantofila, carotenóides;
- d) substâncias voláteis tais como hidrocarbonetos, alcoóis, aldeídos, cetonas e ésteres de baixo peso molecular;
- e) substâncias inorgânicas tais como: os sais de cálcio e de outros metais, silicatos, fosfatos e outros;
- f) umidade.

As etapas principais do processo são: degomagem (hidratação), neutralização (desacidificação), branqueamento (clarificação) e desodorização.

A degomagem é um processo que tem a finalidade de remover do óleo bruto fosfatídeos, proteínas e substâncias coloidais. O método de degomagem mais utilizado consiste na adição de 1% a 3% de água ao óleo bruto aquecido a 60 C-70°C, sob agitação constante, durante 20 a 30 minutos. O precipitado formado, é removido do óleo por centrifugação a 5000rpm/6000rpm. As gomas, assim obtidas, que contém 50% de umidade, são secas sob vácuo (aproximadamente 100 mm de Hg de pressão) à temperatura de 70°C a 80°C. A degomagem

pode ser efetuada também de maneira contínua, injetando água ao óleo aquecido a 60°C. O tempo de hidratação é, nesse caso, reduzido a alguns minutos. Um outro método de degomagem utiliza de 0,1% a 0,4% de ácido fosfórico numa concentração de 85%, que é misturado com o óleo bruto à temperatura de 60°C a 65°C, seguido, às vezes, pela adição de 0,2% de terra diatomácea ou terra branqueadora. A separação das gomas se dá por filtração ou centrifugação. Enquanto a degomagem com água remove usualmente de 70% a 80% dos fosfatídeos presentes no óleo bruto, o tratamento com ácido fosfórico permite a remoção de 90% das gomas, mas a lecitina resultante é impura.

A neutralização elimina do óleo os ácidos graxos livres e outros componentes definidos como “impurezas” (proteínas, ácidos oxidados, produtos de decomposição de glicerídeos). A adição de solução aquosa de álcalis, tais como, hidróxido de sódio, ou às vezes carbonato de sódio, elimina do óleo de soja degomado os ácidos graxos livres e outros componentes definidos como “impurezas” (proteínas, ácidos graxos oxidados e produtos resultantes da decomposição de glicerídeos). O processo é acompanhado por branqueamento parcial do óleo. Existem dois métodos principais de neutralização: o mais antigo o descontínuo e o mais moderno o contínuo. Além disso, existem dois modos de aplicação da solução alcalina: a adição de solução de hidróxido de sódio ao óleo, método mais usado, e a adição de óleo à solução aquosa de hidróxido de sódio, método contínuo “Zenith”. O processo é acompanhado por branqueamento parcial do óleo.

O branqueamento é a terceira etapa do refino. Este processo tem a finalidade de diminuir a quantidade de impurezas e substâncias que conferem cor ao óleo. Na figura 7 aparece o esquema do processo de clarificação do óleo vegetal.

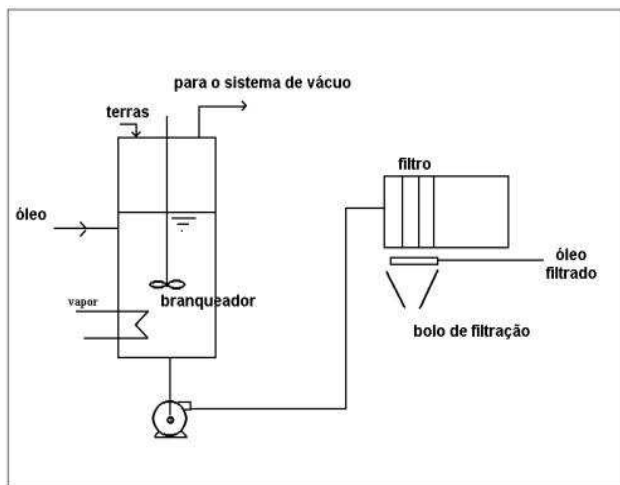


Figura 7: Esquema do processo de clarificação de óleo vegetal

O processo de clarificação tem a finalidade de diminuir a quantidade de impurezas e substâncias que conferem cor ao óleo. Muitas destas substâncias agem como agentes catalíticos de reações indesejáveis, como a oxidação do óleo, interferindo negativamente nas características sensoriais apropriadas para o seu consumo. Esta etapa melhora a qualidade dos resultados das etapas posteriores, na medida em que retira do óleo substâncias que comprometem a qualidade dentro dos padrões estabelecidos.

As principais substâncias removidas do óleo na etapa de clarificação são os pigmentos (clorofila e seus derivados, carotenos, etc.), fosfolípidios, sabões, produtos de oxidação (peróxidos), metais, e água (RODRIGUES et al, 2006; CAGLAR et al, 2009).

A presença de pigmentos como clorofilas e carotenos, entre outros, empresta uma cor acentuada aos óleos vegetais (tabela 4). Carotenos são os responsáveis pela coloração amarelo/avermelhado na maioria dos óleos e gorduras, sendo o β -caroteno o mais importante (pró-vitamina A). Clorofila é responsável pela coloração esverdeada nos óleos. O óleo de algodão apresenta ainda o alcalóide polifenólico de coloração amarela de nome Gossipol.

Tabela 4 - Faixa de absorção de luz dos principais pigmentos encontrados nos óleos (*éter etílico, **hexano)

<i>Pigmento</i>	<i>Absorção máxima de luz (nm)</i>	<i>Ocorrência</i>
*Clorofila a	663, 623, 607, 597, 577, 534, 494 e 432	Todas as plantas superiores e algas verdes
*Clorofila b	644,614,594,567,542,503, 456 e 428	Plantas superiores e algas verdes
**Caroteno	420, 440 e 470	Plantas superiores e algumas algas
**Luteol	425, 445 e 475	Plantas superiores e algumas algas
**Violoxantol	425, 450, 475	Plantas superiores

Fonte: (Ferri, 1979)

A clarificação do óleo de soja é efetuada mediante o fenômeno de adsorção dos pigmentos ou impurezas pelos agentes clarificantes que geralmente são as argilas com ativação ácida. Substâncias polares, que estão dissolvidas ou suspensas no óleo em concentrações relativamente baixas, são adsorvidas nas superfícies de um agente clarificante. A argila clarificante é adicionada na quantidade definida nos testes. O óleo é misturado com a terra clarificante por meio de agitação numa temperatura entre 80°C e 95°C durante 20 a 30 minutos. Após este período, o óleo é resfriado entre 60°C e 70°C e filtrado em filtros prensa.

Geralmente se usa filtro prensa de placa, pois este permite a obtenção de uma massa de resíduo (argila/óleo) de grande espessura. As altas temperaturas aplicadas durante e subsequente desodorização, facilitam o branqueamento térmico reduzindo assim, a quantidade de terra clarificante necessária para obtenção de cor desejável do produto acabado. Assim, processos de branqueamento do óleo de soja que anteriormente necessitavam de 2% a 3% de terra clarificante precisam agora de 0,1% a 0,5%.

Depois da filtração, o bolo no filtro contém aproximadamente 50% de óleo. A aplicação do ar comprimido reduz esse conteúdo a 30 – 35%. O conteúdo do óleo pode ser ainda mais reduzido com insuflação do vapor direto, mas isso tem efeito adverso sobre os panos do filtro-prensa e produz um óleo de baixa qualidade. O bolo de filtragem depois desse tratamento é usualmente desprezado (MANDARINO, 2001).

A última etapa da refinação de óleo é a desodorização que visa a remoção dos sabores e odores indesejáveis. Através de vácuo e insuflação de vapor, retira-se compostos desenvolvidos na armazenagem e processamento dos grãos e do próprio óleo, tais como, aldeídos, cetonas, ácidos graxos oxidados, produtos de decomposição de proteínas, carotenóides, esteróis, fosfatídeos e outros; substâncias naturais presentes no óleo, tais como hidrocarbonetos insaturados e ácidos graxos de cadeia curta e média; e ácidos graxos livres e peróxidos (MANDARINO, 2001). As substâncias odoríferas e de sabor indesejável são, em geral, pouco voláteis, mas sua pressão de vapor é bem superior àquela do ácido oléico ou esteárico. Assim, sob as condições mantidas durante o processo, ou seja, pressão absoluta de 2 mm Hg a 8 mm Hg e temperatura de 20°C a 25°C com insuflação direta de vapor, alcança-se não somente a completa desodorização mas também uma quase completa remoção dos ácidos graxos livres residuais. O alto vácuo é essencial, porque sua aplicação reduz o consumo de vapor direto, o tempo do processo e o perigo de oxidação e hidrólise do óleo. A desodorização é efetuada de maneira descontínua, semicontínua ou contínua. O processo mais usado nas grandes empresas é o semicontínuo em que utilizado um sistema de bandejas com variadas temperaturas.

Como se pode observar na tabela 5 abaixo, uma argila ativada pode absorver de 30% a 50% de óleo em peso, mais que uma argila sem tratamento, porém menos que o carvão ativado.

Tabela 5 - Propriedades dos adsorventes argila natural, argila ativada e carvão ativado.

<i>Propriedades</i>	<i>Argila Natural</i>	<i>Argila Ativada</i>	<i>Carvão Ativado</i>
Densidade (g/cm ³)	0,66	0,59	0,5
Retenção de óleo (g de óleo / g de adsorvente)	0,2-0,3	0,3-0,5	1,0-1,5
Retenção de sabões	Boa	Melhor	Superior
Área (m ² /g)	68	165-310	500-900
pH	8	2,8-6,0	6,0-10,0

Fonte: (BARRERA-ARELANO, 2000)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são descritas as metodologias utilizadas na extração do material oleoso da argila usada e técnicas analíticas para caracterização da argila lavada.

Foi utilizada uma amostra de bentonita usada da empresa Bunge Alimentos S/A do município de Gaspar, SC. A argila é da marca Tonsil 180 FF fornecida pela empresa SüdChemie.

4.1 EXTRAÇÃO DO MATERIAL OLEOSO

Para seleção do solvente utilizado, foram estudados dois experimentos realizados na empresa Albrecht Equipamentos Industriais Ltda. No primeiro, foi utilizado o procedimento de acordo com a Aplicação Note 324 da Dionex – Extração por Solvente Acelerado (ASE) de contaminantes hidrocarbonetos nos solos. Foi utilizado o equipamento ASE 300 da Dionex. Os seguintes solventes foram utilizados nas extrações: diclorometano, metanol, hexano, acetona, tolueno, etanol e éter de petróleo. Os resultados obtidos podem ser vistos na tabela 6.

Tabela 6 - Percentual de extração do material oleoso de amostras de bentonita com vários solventes, realizado na Albrecht Equipamentos Industriais Ltda.

<i>Solvente Extrator</i>	<i>% Óleos e Graxas</i>			<i>Média (%)</i>
	<i>Amostra 1</i>	<i>Amostra 2</i>	<i>Amostra 3</i>	
Diclorometano	27,0856	28,7165	29,1122	28,3048
Metanol	29,7178	29,9810	32,1108	30,6032
Hexano	18,8180	19,5309	19,4059	19,2516
Acetona	25,2604	25,7308	30,9323	27,3078
Tolueno	25,4304	25,8946	25,6583	25,6611
Etanol	28,2873	27,2332	28,8973	28,1393
Éter de Petróleo	21,6664	21,1983	21,8626	21,5758

Avaliando-se os resultados da tabela 6 acima, verificamos que os solventes diclorometano, metanol e etanol conseguiram o melhor índice de extração. Considerando o diclorometano ser uma substância clorada com efeitos tóxicos aos seres vivos, e o metanol um álcool que também é tóxico, muito mais que o etanol, consideramos usar o etanol como agente extrator.

No segundo experimento o procedimento utilizado para extração das amostras foi adaptado da Application Note 324 da Dionex – Extração por Solvente Acelerado (ASE) de contaminantes hidrocarbonetos nos solos. Foram feitos dois ensaios de extração, um a 140° C e outro a 120° C. O solvente extrator utilizado foi o etanol. Os resultados dos experimentos mostram que houve pouca variação na quantidade de óleos e graxas extraídos a 120° C e 140° C.

Outro trabalho estudado (LIMA, 2003), intitulado Recuperação de Rejeitos da Clarificação de Óleos Vegetais por Dessorção/Extração, mostra que dentre os solventes utilizados, álcool etílico, hexano, éter de petróleo e misturas de éter de petróleo com álcool etílico e éter de petróleo com hexano, o solvente puro álcool etílico foi o mais eficiente.

Os principais corantes presentes nos óleos vegetais apresentam solubilidade em álcool etílico, e os óleos vegetais também, aumentando em temperaturas mais elevadas, como 60 °C e 100 °C.

Para o processo de extração do óleo, foi estudado qual equipamento era mais adequado para que fornecesse as condições pré-estabelecidas, quais sejam: variação de temperatura de operação entre 60 °C e 100 °C, agitação constante e vigorosa da mistura solvente-argila, e possibilidade de filtração em temperatura entre 40 °C e 60 °C, que é uma faixa de temperatura que fornece condições de boa lavagem da argila no processo de filtração. O equipamento escolhido foi um roto-evaporador, que mantém constante a temperatura do banho, e é de fácil manuseio na hora de retirar a solução para filtração, mantendo boa temperatura. Além disso, possibilitou a recuperação do solvente e separação do óleo residual, que pode ser objeto de outro estudo.

Consideramos utilizar um aparelho roto-evaporador pela possibilidade de que uma agitação vigorosa do resíduo junto com o solvente poderia resultar em melhor eficiência de extração e em menor tempo. Vários estudos feitos por outros pesquisadores para extração do óleo de argilas clarificantes usadas utilizaram extratores tipo Soxhlet.

Foram separadas 8 amostras de 30g de argila usada, e divididas em dois lotes de 4 amostras. As amostras foram submetidas a ensaios diferentes. O primeiro lote teve os ensaios realizados de acordo com a tabela 7, com variação na temperatura e tempo de procedimento. O

segundo lote teve os ensaios repetidos (marcados com a letra R) igualmente ao primeiro para comprovação dos resultados. Em todos os ensaios foi utilizado álcool etílico anidro, num volume de 500 mL, para garantir boa diluição do material oleoso e também facilitar a filtração. Para proceder a extração do óleo residual contido na argila, foi utilizado um aparelho roto-evaporador da marca Fisatom, modelo 558 (figura 9), mantendo rotação de 50 rpm. A filtração foi feita em funil de Büchner com auxílio de vácuo, e papel-filtro com 14 µm de poro e 80 g/m². Após cada ensaio, o álcool foi recuperado no mesmo aparelho roto-evaporador. O óleo extraído foi acumulado para ser objeto de estudo posterior na avaliação do seu potencial de uso, tais como separação dos variados componentes, na fabricação de biodiesel, uso em caldeiras junto com outros combustíveis (poder calorífico), etc. Após os ensaios, foi selecionada a amostra com maior índice de extração.

Tabela 7 - Procedimentos de extração nas diversas amostras.

Amostra (30 g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
A1	60	60
A2	100	30
A3	60	30
A4	100	60
A1R	60	60
A2R	100	30
A3R	60	30
A4R	100	60

Após a filtragem a argila era colocada numa estufa ventilada durante 12 h, regulada para manter uma temperatura de 70 °C. Foi realizada a pesagem e calculada pela diferença de peso, o percentual de extração de óleo.



Figura 8: Esquema do processo experimental de extração do óleo da argila

O percentual de extração do material oleoso (MO) foi calculado da quantidade de óleo em gramas contida na amostra da Bunge (QO) com a diferença de peso da amostra (30,00 g) menos o peso da amostra lavada e seca, que é o peso do óleo extraído.

$$30,00 \text{ g} - (\text{peso da amostra lavada e seca}) = (\text{peso de óleo extraído}) \quad (1)$$

$$\text{Percentual de óleo extraído} = ((\text{peso de óleo extraído}) \times 100) / \text{QO g} \quad (2)$$

Para análise do material lavado, foram realizadas caracterização através de técnicas de fluorescência de raios-X, difração de raios-X, MEV, e teste de clarificação em banho-maria com agitação.



Figura 9: Aparelho Roto-evaporador usado no experimento

4.2 CLARIFICAÇÃO DO ÓLEO VEGETAL

A verificação do poder de clarificação da argila lavada seguiu algumas regras básicas verificadas no processo industrial, quais sejam: agitação constante em temperatura entre 80 °C e 95 °C durante 20 a 30 minutos.

4.2.1 Testes de Clarificação

Para os testes de clarificação foi selecionada a argila lavada com a melhor condição de extração dos resíduos oleaginosos, a amostra A4R, e como referência, a argila virgem. O óleo usado para teste de clarificação foi um óleo comercial de canola que foi contaminado com óleo de algodão bruto (100 mL de óleo de canola/1 mL de óleo de algodão bruto), pois não conseguimos amostra de um óleo vegetal com tratamento prévio à clarificação. O óleo de algodão é chamado bruto porque não foi submetido a nenhum outro processo industrial, além da filtração. Este óleo bruto contém todos os produtos que são retirados nas etapas de neutralização e degomagem, como substâncias coloidais, fosfatídeos, ácidos graxos livres, proteínas, ácidos graxos oxidados e produtos resultantes da decomposição de glicerídeos, etc.

As amostras com o óleo de canola (50 mL) contaminado com óleo de algodão bruto (1mL) mais as argilas clarificantes lavada e virgem, foram colocadas em erlenmeyer para serem submetidas a agitação em banho-maria, a 90°C durante 30 min. O equipamento usado foi um banho-maria tipo Dubnoff da marca LabConte, modelo 304-D (figura 10).

A quantidade de terra clarificante utilizada é geralmente em torno de 1% a 3% referente a quantidade de óleo, em massa, porém considerando a presença de contaminantes que seriam retirados nos processos de degomagem e neutralização, e que no nosso caso estão presentes, como explicado acima, decidimos utilizar um porcentual maior de argila, no valor de 5% em massa. O óleo é então agitado com a terra à temperatura de 75-95°C, por um período de 20 a 30 minutos. Tempos de clarificação acima de 30 minutos não é adequado, pois após este período, a eficiência na redução de pigmentos é pequena, e ainda, se o tempo de contato com a terra for muito prolongado, verifica-se um escurecimento do óleo devido à oxidação e alteração da estrutura do pigmento (ZANOTTA, 1999).

Foram preparadas amostras de acordo com a tabela 8 abaixo:

Tabela 8 - Percentual de adição de argilas em óleo contaminado para cada experimento de clarificação

1- Óleo contaminado com 5% em peso de bentonita virgem
2- Óleo contaminado com 5% em peso de bentonita lavada
3- Óleo contaminado com 2% em peso de bentonita virgem + 3% em peso de bentonita lavada
4- Óleo contaminado com 3% em peso de bentonita virgem + 2% em peso de bentonita lavada
5- Óleo contaminado com 7% de bentonita lavada



Figura 10: Agitador com banho-maria usado no experimento

Após a agitação e filtração, as amostras foram submetidas a espectrometria por radiação de UV visível, a 456 nm, para anotação da absorbância. Este valor considera uma média dos valores de absorbância para os diversos componentes que emprestam cor ao óleo (FOLETTTOet al, 2003).

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios-x é a técnica mais indicada para conseguirmos informações de materiais cristalinos e amorfos. Foi utilizada com o objetivo de comparar as amostras de argila virgem e tratada.

A técnica de DRX é regida pela lei de Bragg: $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$ em que, n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda dos raios-X, d é a distância interplanar do cristal e θ é o ângulo de difração.

A Lei de Bragg mostra que a diferença de caminhos é $2d\sin\theta$, onde θ é o ângulo entre a direção dos raios-X e o plano de átomos do cristal e que a interferência será construtiva e, portanto, haverá um feixe difratado apenas no caso em que essa diferença de caminhos for um número inteiro de comprimentos de onda do raio-X. Isto é, se $2d\sin\theta = n\lambda$ (n = inteiro), haverá um feixe difratado. Caso contrário, não haverá feixe de onda difratado.

Quando um feixe de raios-X incide sobre um cristal, temos que o espaçamento entre os átomos do cristal tem um valor comparável com o comprimento de onda do raio-X, então o feixe se refletirá nos planos dos átomos como em um espelho. Na figura 6 vemos o que se passa com dois raios que incidem em planos vizinhos. Os máximos ("altos") de cada onda são assinalados com uns traços. Um dos raios, em cor verde, incide no plano de baixo e percorre uma distância um pouco maior que o outro, pintado de vermelho. A diferença entre os dois caminhos é mostrada na trajetória do raio verde, com uma cor rosa. Essa diferença é exatamente um comprimento de onda. Portanto, os raios refletidos (ou "difratados", no caso) saem em fase e terão interferência construtiva.

Na figura 11, temos um feixe incidindo em um ângulo mais rasante. Nesse caso, a diferença de caminhos é menor. Neste exemplo a diferença de caminho é exatamente meio comprimento de onda. Os raios difratados estão defasados um do outro: um alto de um corresponde a um baixo do outro. Haverá interferência destrutiva e os dois raios se anularão. Isto é, nessa direção não haverá raios-X refletidos.

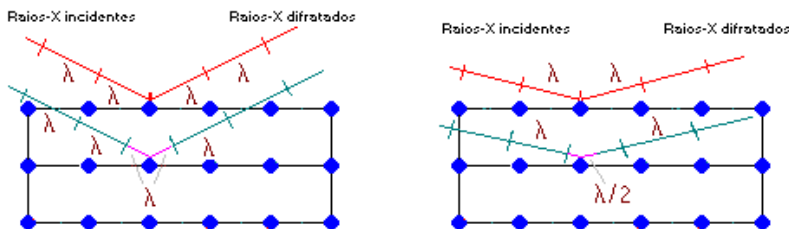


Figura 11: Difração de raios-X

Se incidirmos o feixe em ângulos variáveis em uma amostra com certa distribuição de pequenos cristais (amostra na forma de pó) e colocarmos essas intensidades em função do ângulo de espalhamento 2θ (ângulo entre a onda incidente e a onda espalhada), iremos obter um gráfico chamado difratograma.

Esse padrão de difração é característico para cada tipo de cristal. Assim é possível verificar a composição de materiais através da difração de raios-x. Esse processo é chamado caracterização. Essa propriedade permite identificar uma substância através da comparação do seu difratograma característico com o de outra substância padrão (OUHADIA, 2003).

O plano cristalográfico (001) é o mais importante dentre os vários existentes, para o conhecimento de argilominerais, pois que fornece a reflexão basal característica de cada grupo de argilomineral. As montmorilonitas pertencem ao grupo de argilominerais com distância interplanar basal entre 12\AA e 15\AA . A técnica de DRX permite identificar e classificar experimentalmente os principais grupos existentes (SOUZA, 1989).

A difração de raios-X foi realizada em aparelho Difratometro de Raios X Philips X Pert, radiação Cu K alfa, geometria theta-2theta.

4.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A fluorescência de raios X é uma poderosa técnica não destrutiva que permite não só uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra) mas também quantitativa, permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente. Esta técnica baseia-se na separação e detecção de raios X característicos emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiados com um feixe de raios x primário, produzido pelo equipamento.

A identificação e quantificação dos elementos químicos presentes na amostra é feita sob a forma de óxidos e os resultados são apresentados em dados de porcentagem relativa, fornecendo teores dos elementos de traços até a totalidade (WELTJE et al, 2008).

A fluorescência pode identificar quase todos os elementos químicos, do berílio ao urânio, em amostras sólidas e líquidas, além de ser um método analítico não destrutivo. Porém, não informa como o elemento está combinado nem em que fase se encontra.

O processo baseia-se na emissão dos raios-X que são absorvidos pelos átomos e que ficam momentaneamente excitados. Após esse processo praticamente instantâneo, os átomos liberam a energia recebida voltando ao seu estado fundamental, quando emitem fluorescência, por causa da ocupação da vacância eletrônica por um elétron de uma camada superior (figura 12).

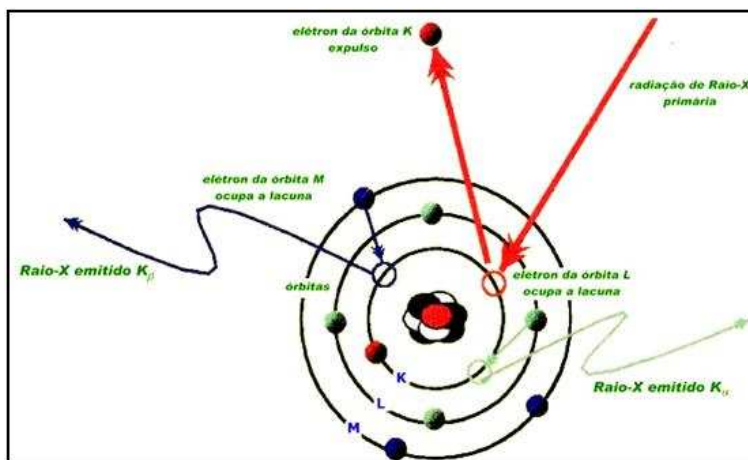


Figura 12: Teoria da fluorescência de raios-X.

Os raios-X emitidos pelos átomos possuem um brilho característico para cada elemento e a intensidade dessa fluorescência é proporcional à concentração do elemento na amostra (SCHMIDT et al., 1999).

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

Uma das limitações da microscopia ótica é o aumento máximo conseguido que fica em torno de 2 000 vezes. Como consequência, pequenos detalhes estruturais não são possíveis de serem detectados através desta técnica. A microscopia eletrônica é uma técnica superior, pois dependendo do material pode atingir até 900.000 vezes de aumento, mas para a análise de materiais normalmente o aumento é da ordem de 10 000 vezes. No caso da microscopia eletrônica a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons ao invés da radiação da luz. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.).

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retro-espalhados. A medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retro-espalhados fornecem imagem característica de variação de composição. Na Microscopia Eletrônica de Varredura as amostras são espessas o suficiente para se assumir que o feixe eletrônico é totalmente desacelerado na amostra. A quantidade de elétrons secundários que deixam a amostra está relacionada com o número total de elétrons que chegam na amostra (elétrons primários) pelo coeficiente de emissão de elétrons secundários.

Os sinais de raios-X são característicos para cada elemento e propiciam informações qualitativas e quantitativas da composição elementar da amostra analisada, essa técnica é chamada espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDX) e quantifica elementos com: número atômico (Z) maior que 11 e com fração mássica superior a 0,1% (GOLDSTEIN et al., 2007).

Para analisar a superfície das amostras de argila, que são espécimes não condutores, foi necessário o recobrimento de cada amostra por uma película micrométrica de material condutor, nesse caso, o material condutor foi o metal ouro.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados os resultados dos ensaios tecnológicos e dos testes analíticos utilizados para avaliação da argila lavada.

5.1 EXTRAÇÃO DO MATERIAL OLEOSO DA ARGILA

A tabela 9 mostra os resultados após os procedimentos de extração do material oleoso conseguidos nos ensaios.

Tabela 9 - Resultados da extração do óleo para as diversas amostras de argila suja.

<i>Amostra (30 g)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Peso amostra Lavada (g) e seca</i>	<i>Percentual de Extração (em peso) óleo</i>
A1	60	60	18,61	85,45
A2	100	30	18,53	86,05
A3	60	30	19,21	80,95
A4	100	60	18,14	88,97
A1R	60	60	18,63	85,30
A2R	100	30	18,50	86,27
A3R	60	30	18,60	85,52
A4R	100	60	18,12	89,12

Com os resultados acima, separamos a amostra A4R, que apresentou o melhor resultado. Esta amostra foi a escolhida para realizarmos o teste de clarificação. A amostra de bentonita virgem foi chamada de A0.

Para verificação prévia da eficiência da extração com álcool etílico, uma amostra A5 da argila usada foi lavada com álcool etílico, seguindo a metodologia definida para a amostra A4R, e depois relavada com solução de hidróxido de sódio a 10% até não mais sair matéria corante. Após cada lavagem era feita a filtração. Por fim foi lavada com água destilada até não haver mais mudança de pH. Os papéis-filtro foram secados e pesados para anotação da diferença de peso. Foi feita a

secagem em estufa e após a comparação do peso antes e depois da lavagem com hidróxido de sódio, verificou-se que restou aproximadamente 8,7 % de matéria orgânica adsorvida na argila lavada apenas com álcool. Considerando que o teor de óleo retido na argila é a soma da quantidade de óleo extraído com etanol mais a quantidade de óleo extraído com a solução de hidróxido de sódio, temos os seguintes cálculos:

- peso argila com óleo = 30,00 g
- peso argila lavada etanol = 19,28 g
- peso óleo extraído com etanol = 10,72 g

- peso argila lavada etanol = 19,28 g
- peso argila relavada com NaOH = 16,67 g
- peso óleo extraído com NaOH = 2,61 g

- ✓ peso total de óleo adsorvido na argila é igual à soma do peso dos óleos extraídos com etanol mais hidróxido de sódio = 13,33 g

Considerando 13,33 g o total de óleo adsorvido na argila da empresa Bunge, o residual que não saiu com álcool etílico, 2,61 g, corresponde a 19,58% de óleo retido na argila.

O percentual de óleo residual, em peso, após a extração somente com etanol corresponde a 8,7 % em peso.

O percentual total de óleo adsorvido na argila é de 44,43 % em peso.

Este valor de 44,43% em peso de óleo adsorvido está de acordo com outros resultados de que a argila de clarificação adsorve até 50% em peso de material durante o processo de clarificação dos óleos vegetais (BARRERA-ARELLANO, 2000).

5.2 ANÁLISE DAS AMOSTRAS

5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 13 e 14 apresentam as micrografias da argila virgem e lavada respectivamente.

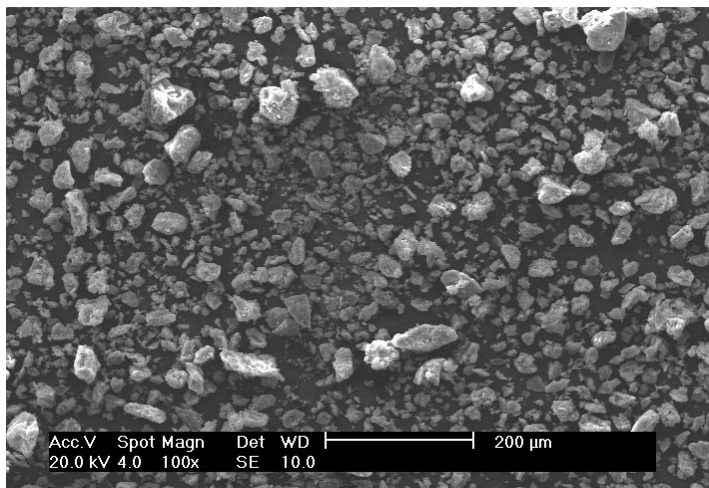


Figura 13: Micrografia da argila virgem

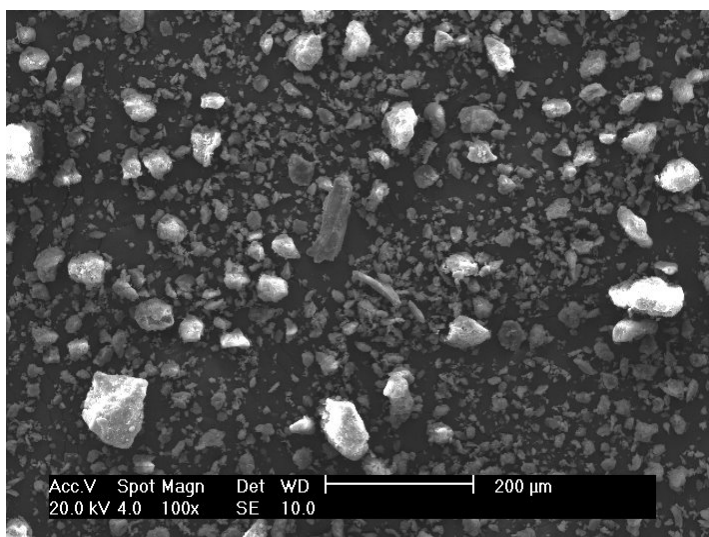


Figura 14: Micrografia da argila lavada

As Figuras 15 e 16 ilustram a superfície das partículas das argilas virgem e lavadas. Contudo, não observamos um processo de desfoliação com o processamento de extração.

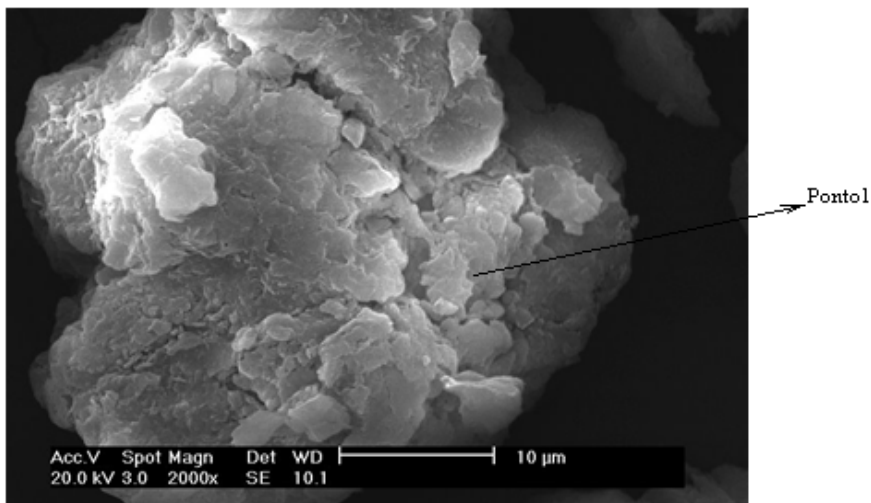


Figura 15: Micrografia da argila virgem

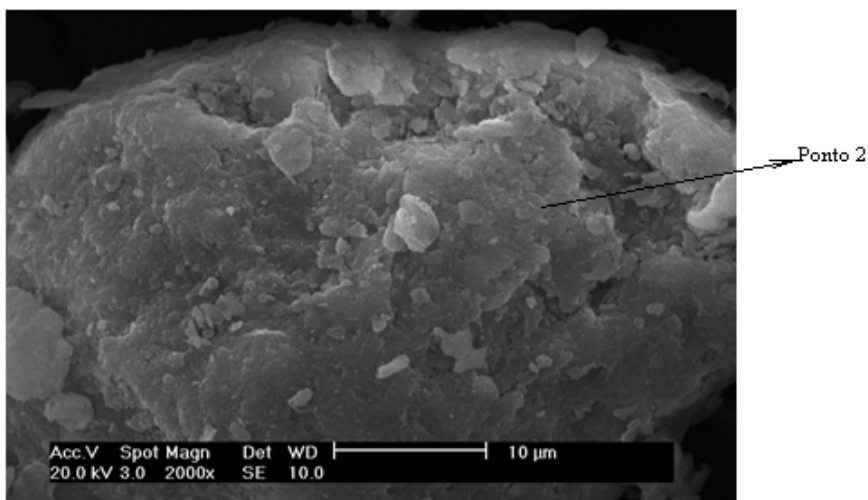


Figura 16: Micrografia da argila lavada

As Figuras 17 e 18 apresentam a análise química correspondente aos pontos 1 e 2. observamos uma pequena diminuição do teor de alumínio na argila lavada, mas não podemos afirmar que ocorreu devido ao processamento de extração, uma vez que as argilas naturais podem apresentar pequenas variações de composição elementar.

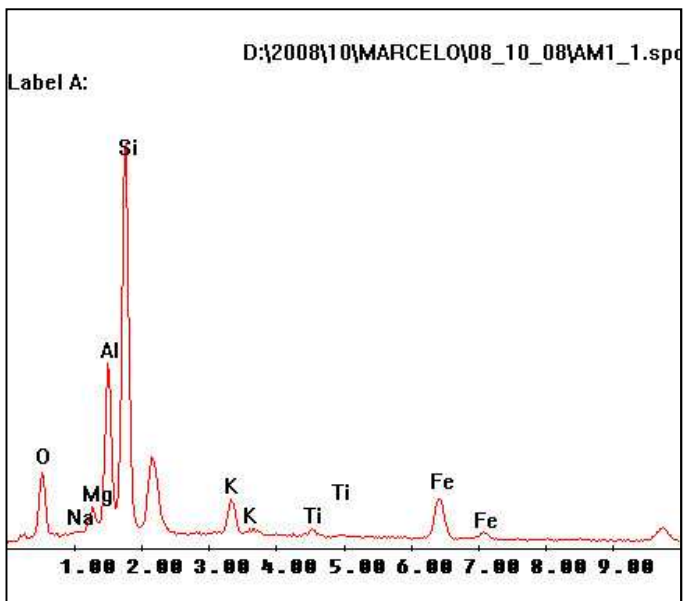


Figura 17: Composição química da amostra de argila virgem (Ponto 1)

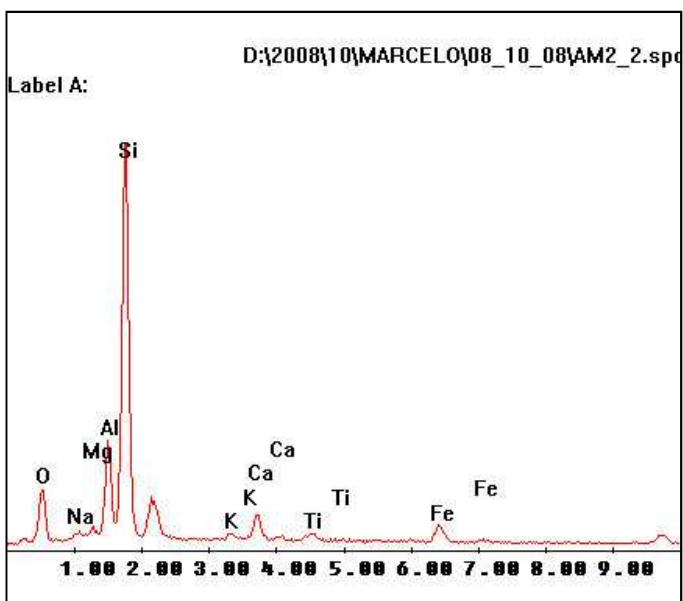


Figura 18: Composição química da amostra de argila lavada (Ponto 2)

Apesar do residual de material adsorvido na bentonita lavada, em torno de 8,7%, visualmente há pouca diferença entre as amostras de bentonita virgem e a bentonita lavada. Existe variação na composição química das amostras, em função de serem de lotes diferentes.

As imagens das superfícies da bentonita virgem e das amostras de bentonita lavada foram geradas com ampliações de 100 a 2.000 vezes e com energia de 20 kV. Os ensaios de MEV foram realizados em um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Philips XL30, pertencente ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC, Florianópolis, SC.

5.2.2 Fluorescência de Raios-X

Análise Comparativa da Amostra Virgem versus Amostra Lavada por Espectrometria de Fluorescência de Raios X.

As amostras A4R e a virgem foram submetidas à fluorescência de raios-X para termos uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra) e também quantitativa, permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente. As análises com Fluorescência de Raios-X foram realizadas em um Espectrômetro da marca Philips, modelo – PW 2400, do Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR), Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná (UFPR), com as amostras no formato de pastilhas fundidas.

Tabela 10 - Resultados das análises químicas por fluorescência de raios-X das amostras virgem e lavada

<i>Amostras</i>	<i>Teores dos Óxidos (%)</i>									
<i>Amostra Pura</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>SO₃</i>	<i>K₂O</i>	<i>MgO</i>	<i>CaO</i>	<i>TiO₂</i>	<i>P₂O₅</i>	<i>MnO</i>
	57,6	15,1	4,0	3,1	1,9	1,7	1,5	0,9	0,2	0,1
	<i>Na₂O</i>	<i>BaO</i>	<i>Cr₂O₃</i>	<i>Rb₂O</i>	<i>SrO</i>	<i>ZrO₂</i>	<i>ZnO</i>	<i>Nb₂O₅</i>	<i>Y₂O₃</i>	P.F.
	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	13,77
<i>Amostra Tratada</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>CaO</i>	<i>K₂O</i>	<i>MgO</i>	<i>TiO₂</i>	<i>Na₂O</i>	<i>SO₃</i>	<i>P₂O₅</i>
	59,5	15,6	4,4	2,2	2,2	1,7	1,1	0,8	0,4	0,2
	<i>MnO</i>	<i>BaO</i>	<i>Cr₂O₃</i>	<i>SrO</i>	<i>ZrO₂</i>	<i>Rb₂O</i>	<i>ZnO</i>	<i>Nb₂O₅</i>	<i>Y₂O₃</i>	P.F.
	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	11,65

* P.F. = Perda ao fogo Laboratório LAMIR – UFPR

Tabela 11 - Fases cristalinas da amostra virgem

<i>No.</i>	<i>Ref. Code</i>	<i>CompoundName</i>	<i>Chemical Formula</i>
1	85-0335	Quartzlow	Si O ₂
3	29-1500	Sauconite-15A	Na _{0.3} Zn ₃ (Si , Al) ₄ O ₁₀ (O H) ₂ ! ₄ H ₂ O
6	02-0027	Nontronite	(Fe , Al) (Si , Al) ₂ O ₅ (O H) ! _x H ₂ O
7	29-1497	Nontronite-15A	Na _{0.3} Fe ₂ Si ₄ O ₁₀ (O H) ₂ ! ₄ H ₂ O
4	29-1498	Montmorillonite-15A	Na _{0.3} (Al , Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (O H) ₂ ! ₄ H ₂ O
6	12-0204	Montmorillonite	Nax(Al , Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (O H) ₂ ! _z H ₂ O
8	12-0204	Montmorillonite	Nax(Al , Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (O H) ₂ ! _z H ₂ O
4	12-0232	Montmorillonite	(Na , Ca) _{0.3} (Al , Mg) ₂ Si ₄ O ₁₆ (O H) ₂ ! _x H ₂ O
7	74-1905	Gypsum	Ca (S O ₄) (H ₂ O) ₂
2	29-1496	Illite-1\ITM\RG [NR]	K _{0.7} Al ₂ (Si , Al) ₄ O ₁₀ (O H) ₂
5	09-0343	Illite, trioctahedral	K _{0.5} (Al , Fe , Mg) ₃ (Si , Al) ₄ O ₁₀ (O H) ₂
2	43-0685	Illite-2\ITM\RG#2 [NR]	K Al ₂ (Si ₃ Al) O ₁₀ (O H) ₂

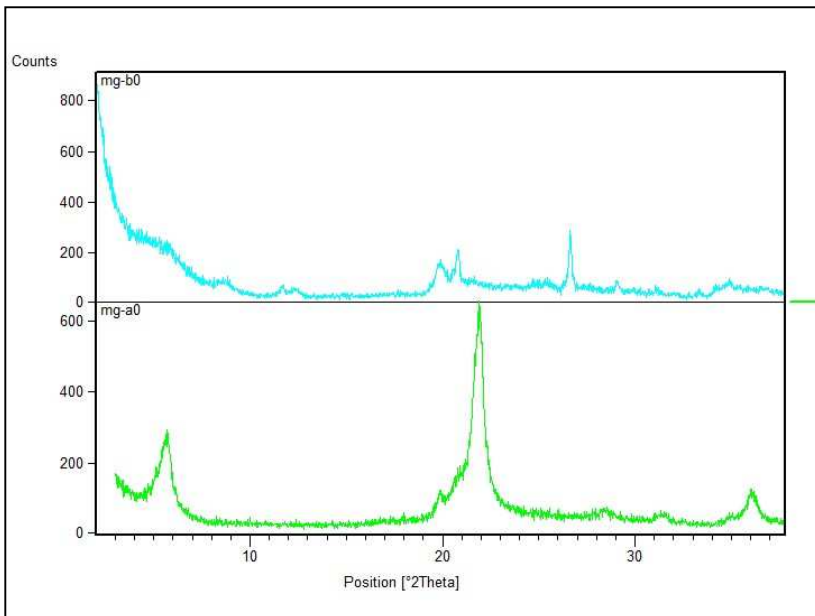


Figura 20: Difratoograma de raios-X da amostra virgem.

5.2.3.2 Amostra Lavada

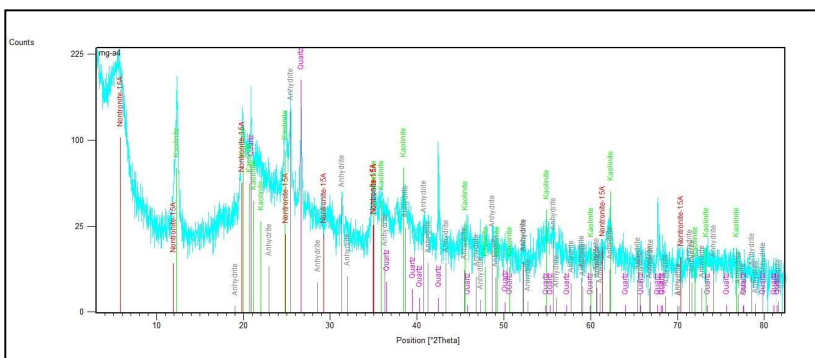


Figura 21: Difratoograma de raios-X da argila lavada

A Tabela 12 resume as fases cristalinas identificadas. Observamos que não ocorreu uma desestruturação cristalina da argila lavada quando comparada com a virgem.

Tabela 12 - Amostra tratada.

No.	Ref. Code	CompoundName	Chemical Formula
1	83-2465	Quartz	Si O2
2	01-0527	Kaolinite	Al2 Si2 O5 (O H)4
3	29-1497	Nontronite-15A	Na0.3 Fe2 Si4 O10 (O H)2 !4 H2 O
4	72-0916	Anhydrite	Ca (S O4)
5	83-0971	Kaolinite 1\ITA\RG	Al2 (Si2 O5) (O H)4

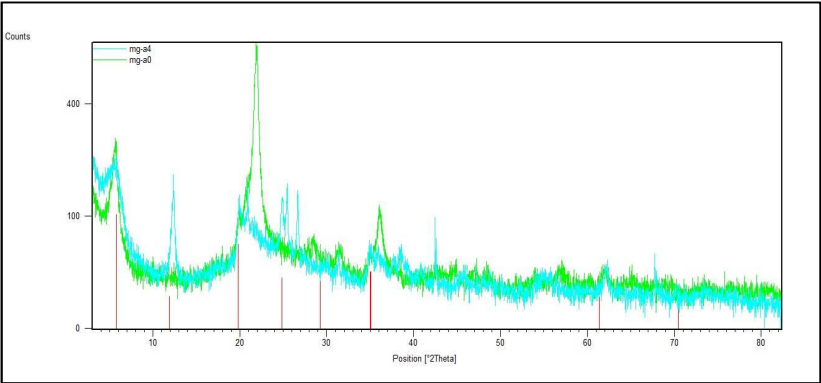


Figura 22: Difratoograma de raios-X comparativo da argila lavada (mg 4) com a argila virgem (mg 0).

5.3 CLARIFICAÇÃO

Um óleo de canola puro comercial contaminado com óleo de algodão bruto foi usado como referência para os testes com as argilas. A calibração do aparelho foi feita com óleo de canola puro.

Dependendo do tipo de óleo processado, a quantidade de terra clarificante usada pode variar de 1% a 3%. Estes valores também podem variar em função dos processos usados nas etapas anteriores à clarificação, já que está diretamente relacionada com a retirada das substâncias que dão cor ao óleo (MANDARINO et al, 2001). No nosso estudo, considerando o uso de óleo bruto de algodão, ou seja, sem a retirada de substâncias que dificultam o branqueamento, optamos por

utilizar um porcentual maior de argila clarificante no valor de 5% em massa.

Após o ensaio de clarificação no banho-maria, as amostras de óleo foram submetidas ao teste de absorvância. Para calibração do aparelho, foi utilizado o óleo de canola puro, representando 100% de transmitância.

O óleo de canola contaminado sem passar pelo processo de clarificação foi usado como referência. Considerando o óleo de canola puro, que tem 100% de transmitância, a sequência de clarificação expõe que a diferença nos resultados entre a clarificação realizada com a argila virgem e a realizada com a argila lavada é muito grande, de 82,6 para 66,2 respectivamente. Os ensaios com mistura das duas argilas também não foram satisfatórios, apresentando valores bem aquém da transmitância do óleo clarificado com argila virgem. O óleo de canola contaminado sem clarificação teve transmitância de 62,6. Mesmo quando se usou 7 % argila lavada, o valor de transmitância ficou bem abaixo de quando se usou 3% de argila virgem, 70,0 contra 82,6. Abaixo temos os seguintes valores de absorvância para o óleo contaminado e após o processo de clarificação (onde absorvância = $1 / \text{transmitância}$):

Tabela 13 - Transmitância e absorvância das amostras de óleo clarificadas no experimento

ÓLEO	Transmitância	Absorvância
Óleo de canola contaminado com óleo de algodão bruto (Referência) com 0% de bentonita (1)	62,6	0,0159744
Óleo de canola (Referência) com 5% de bentonita virgem (2)	82,6	0,0121065
Óleo de canola (Referência) com 5% de bentonita lavada (3)	66,2	0,0151057
Óleo de canola (Referência) com 2% de bentonita virgem + 3% de bentonita lavada (4)	74,7	0,0133868
Óleo de canola (Referência) com 3% de bentonita virgem + 2% de bentonita lavada (5)	78,1	0,012804
Óleo de canola (Referência) com 7% de bentonita lavada (6)	70,0	0,0142857

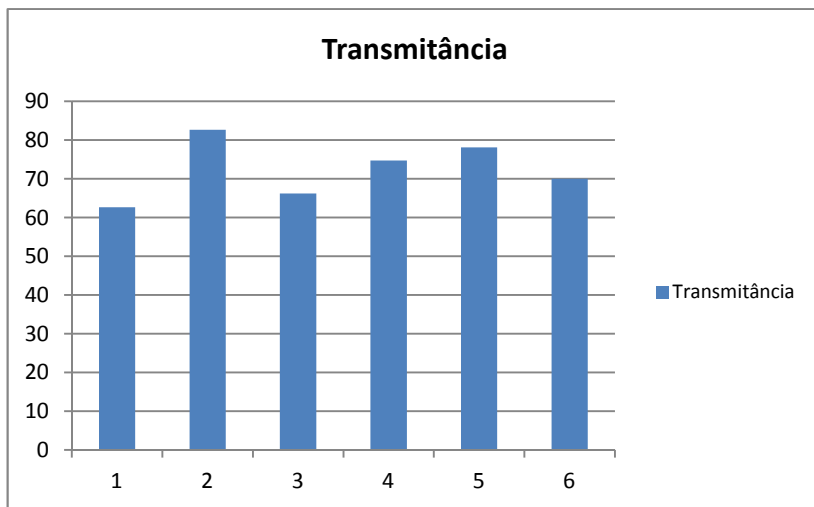


Gráfico 1: Gráfico da transmitância das amostras de óleo clarificadas com várias composições de argilas

O grau de clarificação do óleo foi calculado a partir da absorvância, seguindo a fórmula: $[(A_0 - A)/A_0] \times 100$, onde A_0 é a absorvância do óleo antes da clarificação e A a absorvância do óleo após a clarificação.

Tabela 14 - Grau de clarificação

<i>Clarificação com a mistura Óleo + Argila</i>	<i>Grau de Clarificação</i>
Óleo contaminado com 5% de bentonita virgem	24,21
Óleo contaminado com 5% de bentonita lavada	5,43
Óleo contaminado com 2% de bentonita virgem + 3% de bentonita lavada	16,19
Óleo contaminado com 3% de bentonita virgem + 2% de bentonita lavada	19,84
Óleo contaminado com 7% de bentonita lavada	10,57

6. CONCLUSÃO

Para avaliarmos os resultados acima, temos que considerar a presença de contaminantes presentes no óleo de algodão bruto, e que são substâncias coloidais, fosfatídeos, ácidos graxos livres, proteínas, ácidos graxos oxidados e produtos resultantes da decomposição de glicerídeos, que no processo industrial são retirados previamente à clarificação, degomagem e neutralização, o que facilita a etapa física de adsorção (clarificação) com a argila.

Considerando o óleo puro como padrão (1), e o óleo contaminado (2) como referência, podemos avaliar que na clarificação:

- a- A bentonita virgem foi a que teve a melhor eficiência, com 82,6 % de transmitância;
- b- A bentonita lavada foi a que teve a pior adsorção, com 66,2 de transmitância;
- c- A mistura de 3% de bentonita virgem com 2% de bentonita lavada foi a que apresentou o melhor desempenho entre os testes com as misturas de bentonitas virgem e lavada, com 78,1 % de transmitância.

Avaliando o grau de clarificação com a bentonita virgem, verifica-se que o óleo não atingiu o valor desejado, pois deveria se aproximar de 100% de transmitância, que é o valor que foi usado para o óleo puro comercial. Este fato mostra a importância das fases anteriores à clarificação, quais sejam, a degomagem e neutralização, que retiram substâncias que não saem no processo de clarificação. Também podemos perceber que a diferença de grau de clarificação entre as argilas virgem e lavada é significativa, verificada pela eficiência muito mais baixa da argila lavada em relação à argila virgem, e demonstra que tentar reutilizar este material através de lavagem com solvente não é adequado. Primeiro temos a ineficiência no processo de clarificação devido ao processo de adsorção química na argila (Lima, 2003) (Baraúna, 2006), que requer outra metodologia de dessorção. Segundo, considerando a quantidade de substâncias que permaneceram adsorvidas após a lavagem, em torno de 8,7%, conforme verificado no item 4, devemos ponderar que estas substâncias dificultem o processo de clarificação e também possam continuar a reagir e contaminar um lote

de óleo. Para uso em óleos que não tenham exigências sanitárias rigorosas ou até para biodiesel, acreditamos ser possível o uso.

Podemos concluir que a lavagem da bentonita, com álcool etílico, produziu dois produtos, o primeiro foi uma borra oleosa, e o outro a própria bentonita que continuou contaminada com resíduo oleoso e perdeu boa parte de sua capacidade de clarificação. Acreditamos que sempre restará um residual que diminuirá sua eficiência, devido ao processo de adsorção química. Outras alternativas, como uma segunda lavagem com solução de hidróxido de sódio, e depois com solução de ácido sulfúrico podem ser avaliadas em estudos futuros. A calcinação já foi objeto de estudo em alguns artigos. O uso da argila lavada em outros processos industriais, como nas indústrias de biodiesel e de rerrefino de óleo mineral, deve ser avaliado.

Uma alternativa para diminuir os custos de disposição final, e ainda utilizar o poder calorífico do óleo adsorvido na argila, é misturá-lo à biomassa que vai ser usada como fonte de energia térmica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Albers, A. P. F., Melchiades, F. G., Machado, R., Baldo, J. B., Boschi, A. O. **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios-X.** Cerâmica, 2002.

Alhamed, Y. A., Al-Zahrani A. A., **Regeneration of Spent Bleaching Clay Used in Edible Oil Refining in Saudi Arabia,** The 6th Saudi Engineering Conference, KFUPM, Dhahran, December 2002 Vol. 2. 461, *P. O. Box 9027, Jeddah 21413, Saudi Arabia, e-mail: yasalhamed@hotmail.com*

Andersen, A. J. C., **Refining of Oils and Fats Edible Purposes,** 2a ed., Pergamon Press, 1962.

Bhattacharyya, K. G.; Gupta, S. S.; **Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review.** Adv. Colloid Int. Sci. 2008.

Barrera-Arellano, D. **Curso de Química de Lipídeos e Refino de Óleos Vegetais (apostila).** Laboratório de Óleos e Gorduras – DTA-FEA-UNICAMP, 2000.

Baraúna, O. S. **Processo de Adsorção de Pigmentos de Óleo Vegetal com Argilas Esmectíticas Ácido-Ativadas.** Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2006.

Coelho, A. C., Souza Santos, P. **Argilas Especiais: O que são, caracterização e propriedades.** Química Nova, 2007.

Caglar, B., Afsin, B., Tabak, A., Eren, E., **Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement.** Chemical Engineering Journal, 2009.

Curwell, S., Cooper, I. **The implications of urban sustainability.** Building Research and Information, 1998.

Faria, A. A.; Leles, M. I. G.; Ionashiro, M., et al. **Estudo da Estabilidade Térmica de Óleos e Gorduras Vegetais por TG/DTG e DTA.** Quím, São Paulo, 2002.

Ferri, M. G., **Fisiologia Vegetal**, EPU, Ed. da Univ. de São Paulo, 1979.

Foletto, E.L.; Alves, C.C.A.; Sganzerla, L.R., Porto, L.M.. **Regeneration and Utilization of Spent Bleaching Clay.** *Lat. Am. appl. res.* [online]. 2002, vol.32, n.2 [citado 2011-06-06], pp. 205-208.

Foletto, E. L., Alves, C. C. A, Porto, L. M. **Regeneração e Reutilização de uma Argila Comercial Utilizada na Clarificação de Óleo Vegetal.** Cerâmica Industrial.2003.

Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Lyman, C. E., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J. R., **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalyses**, 3^a ed., Springer Science + Business Media, LLC, 2003.

Giese, J. **Fats, Oils, and Fat Replacers.** Food Technology Especial Repot, 1996.

Hidalgo, F. J.; Zamora, R. **Edible oil analysis by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy: recent advances and future perspectives.** Trends in Food Science & Technology, 2003.

Lehninger, A.; Nielson, D.L.; Cox, M.M. **Bioquímica**, 3.ed. New York: Worth Publisher, 1995.

Laboratório de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação da Empresa Albrecht Equipamentos Industriais Ltda., Boletim 035/08, 2008.

Liu, L., **Permeability and expansibility of sodium bentonite in dilute solutions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2010.

Lima, N. S. **Recuperação de Rejeitos da Clarificação de Óleos Vegetais por Dessorção/Extração**. Tese de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Escola de Engenharia, 2003.

Moretto, E.; Fett, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais**. São Paulo: Varela, 1998.

Moretto, E.; Fett, R.; Gonzaga, L.V. et al. **Introdução à Ciência de Alimentos**. Florianópolis: UFSC, 2002.

Menezes, R. R., Ávila Júnior, M. M., Santana, L. N. L., Neves, G. A., Ferreira, H. C., **Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba**. Cerâmica, 2008.

Mag, T. K., **Blanqueo: Teoría y Práctica, Aceites y Graxas**, p. 49-60, 1994.

Mandarino, J. M. G.; Roessing, A. C. **Tecnologia para Produção do Óleo de Soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos**. Londrina: Embrapa Soja, 2001, 40p. --(Documentos / Embrapa Soja, ISSN 1516-781X; n. 171).

NG, K.F.; Nair, N.K.; Liew, K.Y.; Noor, A.M. **Surface and pore structure of deoiled acid- and heat-treated spent bleaching clays**. J. Am. Oil Chem. Soc., 1997.

Norris, F. A., Allen, R. R., Formo, M. W., Krishnamurthy, R. G., McDermott, G. N., Sonntag, N. O. V., **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, v. 2, 4a ed., John Wiley & Sons, 1982.

Nursulihatimarsyila, A.W., Cheah, K.Y., Chuah, T.G., Siew, W.L., Choong, T. S.Y., **Deoiling and Regeneration Efficiencies of Spent Bleaching Clay**, American Journal of Applied Sciences 7 (3): 434-437, 2010, ISSN 1546-9239.

Oliveira, C. G. **Proposta de modelagem para a clarificação de óleos vegetais – experimentos cinéticos e simulação do processo indústria**. Dissertação Mestrado - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2001.

Ouhadia, V. R., Yongb, R. N., **Impact of clay microstructure and mass adsorption coefficient on the quantitative mineral identification by XRD analysis**. Applied Clay Science, 2003.

Patterson, H.B.W., **Bleaching and Purifying Fats and Oils: Theory and Practice**, American Oil Chemists' Society Press, 1992.

Rodrigues, M. G. F.; Pereira, K. R. O.; Valenzuela-Díaz, F. R.; **Cerâmica**, 2006.

Riella, H. G., **Desenvolvimento e Utilização de Resíduos Sólidos Industriais: Desenvolvimento Sustentável**, Projeto de Pesquisa, 2010.

Souza Santos, P., **Ciência e Tecnologia de Argilas**, v.1, 2^a ed., Editora Edgard Blücher LTDA. São Paulo, 1989.

Souza Santos, P.; **Ciência e Tecnologia de Argilas**, 2a ed., Edgar Blücher: São Paulo, 1992.

Schmidt, F., Bueno, M. I. M. S., Einzweiler, J., **Determinação de alguns metais em solos por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva com modelagem por redes neurais**. Proceedings of the IV Brazilian Conference on Neural Networks, 1999.

Sarikaya, Y., **Blanqueo de Aceites Vegetables y Tierras de Blanqueo**, Aceites y Graxas, 1994.

Smith, J. A., Jaff, P. R., Chlou, C. T., **Effect of ten quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water.** Environment Science & Technology, 1990.

Suzuki, M. **Adsorption Engineering.** Kodansha Ltd., 1990.

Striet, N. M.; Canterle, K. P.; Canto, M. W.; Hecktheuer, L. H. H. **As Clorofilas.** Cienc. Rural, v.35, no.3, Santa Maria May/June 2005.

Schoefs, B. **Chlorophyll and Carotenoid Analysis in Food Products. Properties of the Pigments and Methods of Analysis.** Trends in Food Science & Technology, v.13, p.361-371, 2002.

Velde, B.; **Introduction to Clay Minerals,** Chapman & Hall: New York, 1992;

Valenzuela-Díaz, F. R.; Souza Santos, P.; Quim. Nova 2001.

Weltje, G. J., Tjallingii, R., **Calibration of XRF core scanners for quantitative geochemical logging of sediment cores: Theory and application.** Earth and Planetary Science Letters, 2008.

Zanotta, P. A., **Ensaio Cinéticos de Clarificação do Óleo de Soja,** Dissertação de mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 1999.

Wambu, E. W., Muthakia, G. K., wa-Thiong'o, J. K., Shiundu, P. M., **Kinetics and Thermodynamics of Aqueous Cu(II) Adsorption on Heat Regenerated Spent Bleaching Earth,** Bull. Chem. Soc. Ethiop. 2011, 25(2), 181-190. ISSN 1011-3924, Chemical Society of Ethiopia.